

Der Distickstoffmonoxyd-Zerfall an Kobalt-
Aluminiumspinellen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Werner Sauerwein

aus Langenselbold Kreis Hanau am Main

Frankfurt am Main 1961

1962
=



1. Referent: Professor Dr. P. Royen

2. Referent: Professor Dr. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 13.2.1962

Meinen Eltern

I n h a l t

I. Einleitung

Seite

- | | |
|---|----|
| 1. Der homogene und heterogene Zerfall von Distickstoffmonoxyd..... | 7 |
| 2. Problemstellung..... | 8 |
| 3. Kinetik des Zerfalls von Distickstoffmonoxyd..... | 9 |
| 4. Zusammenstellung einiger wichtiger Ergebnisse aus der Literatur..... | 10 |

II. Versuchsanordnung für die kinetischen Untersuchungen

- | | |
|---|----|
| 1. Herstellung der Katalysatoren..... | 13 |
| 2. Messmethodik..... | 15 |
| 3. Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k | 18 |
| 4. Berechnung von k | 20 |

III. Wiedergabe der Messergebnisse

- | | |
|--|----|
| 1. Graphische Ermittlung von k | 21 |
| 2. Die Aktivierungsenergie E | 25 |
| 3. Berechnung von E | 26 |
| 4. Fehlerbetrachtung zu den kinetischen Messungen..... | 30 |

IV. Die Leitfähigkeitsmessung Seite

1. Versuchsanordnung.....	36
2. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.....	38
3. Leitertypen.....	39

V. Messwerte aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen

1. Messung der i, U -Kurve.....	40
2. Messung der Leitfähigkeit in Luft und Vakuum.....	42
3. Die Widerstandsmessung während der Katalyse.....	52
4. Fehlerbetrachtung zur Elektronenaktivierungsenergie.....	55

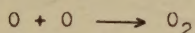
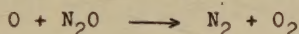
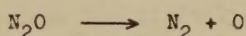
VI. Diskussion der Ergebnisse..... 58

Zusammenfassung.....	64
Literaturverzeichnis.....	65

I. Einleitung

1. Der homogene und heterogene Zerfall von Distickstoffmonoxyd

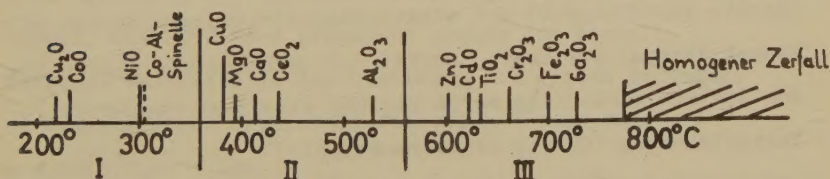
Zur Erforschung der Wirkungsweise von Katalysatoren wird der N_2O -Zerfall mit Erfolg herangezogen. Abgesehen von dem bei niedrigen Drucken beobachteten homogenen Zerfall nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, lässt sich bei denselben Drucken der heterogene Zerfall meistens nach der 1. Ordnung auswerten. Den beiden Vorgängen entsprechen die Gleichungen ¹⁾:



Als geeignete Katalysatoren wurden beispielsweise die Edelmetalle Au, Ag, Pt und eine Anzahl von Oxyden in zahlreichen Arbeiten untersucht.

Ordnet man die einzelnen Oxydkatalysatoren nach der Temperatur, wo der Zerfall merklich wird, so erhält man folgende Tabelle (1)²⁾:

Tab. 1



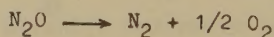
Die in dieser Arbeit untersuchten Spinelle (s. gestrichelte Linie) fangen bei etwa 300°C an zu katalysieren. In grober Näherung kann man die Temperatur des Reaktionsbeginns als eine

Grösse für die katalytische Wirksamkeit ansehen.

Aus der Halbleiterphysik ist bekannt, dass die im Temperaturbereich I der Tab. 1 stehenden Oxyde p-Leiter, die in II stehenden mit Ausnahme von CuO gute Isolatoren und schliesslich die unter III, Cr_2O_3 ausgenommen, n-Halbleiter sind. Von SCHATZ und Mitarbeitern ³⁾ wurden auch eine Anzahl Mischoxyde daraufhin untersucht, ob sich ihre katalytische Wirksamkeit additiv aus derjenigen der konstituierenden Oxyde zusammensetzt. HÜTTIG und seine Schule ⁴⁾ benutzten den N_2O -Zerfall unter anderem als Testreaktion, um die sogenannten aktiven Zwischenzustände bei Reaktionen in festem Zustand zu beschreiben. In einer neueren Arbeit versucht RIENÄCKER ⁵⁾, Zusammenhänge zwischen dem N_2O -Zerfall und aktiven Zwischenzuständen bei der Bildung des NiAl_2O_4 -Spinells aufzudecken.

2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie sich die Spinelle Co_3O_4 , CoAl_2O_4 und die Mischspinelle aus beiden Katalysatoren dem N_2O -Zerfall gegenüber verhalten. Es interessierte vor allem, ob sich ein Zusammenhang zwischen den (scheinbaren) Aktivierungsenergien und den physikalischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Elektronenaktivierungsenergien erkennen liesse. Der erste Schritt zur Beantwortung dieser Fragen besteht darin, die durch Messung erhaltene Geschwindigkeitsgleichung für die Bruttoreaktion:



an jedem Katalysator zu ermitteln. Damit wird allerdings nur der langsamste Reaktionsschritt erfasst. Zur Ermittlung der

Teilreaktionen werden Leitfähigkeitsmessungen an Presslingen im Hochvakuum, in Sauerstoff bzw. Luft und N_2O während der Zerfallsreaktion durchgeführt.

3. Die Kinetik des N_2O -Zerfalls

Der überwiegende Teil der Versuche über den heterogenen N_2O -Zerfall lässt sich befriedigend mit der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung ⁶⁾:

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O]}{1 + a[N_2O] + b[O_2]} \quad (1)$$

beschreiben. Ausnahmen wurden an Platin bei niedrigen Drucken gefunden ⁷⁾.

Die Gleichung (1) lässt sich dadurch ableiten, dass man die Langmuir-Hinshelwoodsche Hypothese auf unimolekulare Reaktionen anwendet ⁶⁾. Diese Hypothese gründet sich auf zwei Voraussetzungen

1. Die Reaktanten stehen mit der Oberfläche im Adsorptionsgleichgewicht, d. h. es gilt die Langmuirsche Adsorptionsisotherme.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der adsorbierten Molekülen.

Nach Gleichung (1) fördern die im Zähler stehenden Konzentrationen, die im Nenner stehenden hemmen den Zerfall.

Folgende Spezialfälle der Gleichung (1) wurden gefunden:

a) Hemmung durch Sauerstoffadsorption ⁶⁾, so dass

$$a N_2O \ll b[O_2] + 1 \text{ und}$$

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O]}{1 + b[O_2]} \quad (2)$$

gilt.

b) Starke Hemmung durch Adsorption von N_2O , so dass in erster Näherung $1 + b[O_2] \ll a[N_2O]$ und

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k}{a} = k'$$

gilt ⁶⁾. Man sieht, die Zersetzung folgt einer Geschwindigkeitsgleichung 0. Ordnung.

c) Keine Hemmung durch Adsorption von O_2 und N_2O ⁶⁾, also wird $a[N_2O] + b[O_2] \ll 1$ sein. Daraus folgt ein Zeitgesetz 1. Ordnung bezüglich des N_2O -Zerfalls

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k[N_2O] \quad (3)$$

Im Gegensatz zur Homogenkinetik lässt sich k in zwei Konstanten aufspalten:

$$k = k_1 \cdot K,$$

wobei K der wahre Adsorptionskoeffizient und k_1 die wahre Geschwindigkeitskonstante darstellen. Nur wenn ein Zeitgesetz nullter Ordnung vorliegt, gilt $k = k_1$. In allen anderen Fällen ergibt das Experiment immer eine durch den Faktor K verfälschte Grösse k , die daher scheinbare Geschwindigkeitskonstante heisst.

4. Zusammenstellung einiger wichtiger Versuche aus der Literatur

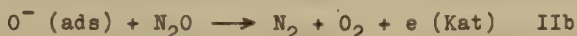
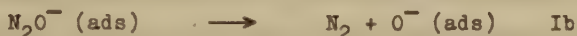
Erstmals versuchten WAGNER und HAUFFE ⁸⁾ während des N_2O -Zerfalls an einer NiO -Folie gleichzeitig die Leitfähigkeit zu verfolgen, um etwas über die evtl. Hemmung von Sauerstoff auszusagen. Bekanntlich hängt die Leitfähigkeit halbleitender Oxyde vom Sauerstoffgehalt ab. Bei Defektelektronen- oder p-Leitern steigt die Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffüberschuss an, bei Elektronenüberschuss- oder n-Leitern nimmt sie ab. Bei ersteren vermehrt der Sauerstoff die Defektelektronen, bei letzteren vermindert der eingebaute Sauerstoff die Elektronenzahl.

Für die Leitfähigkeit (α) von NiO in einer Sauerstoffatmosphäre

gilt 9)

$$\kappa \sim p_{O_2}^{1/5}$$

Vergleicht man die Leitfähigkeitsmessungen während der Reaktion des N_2O mit denen in einer O_2 - N_2 -Atmosphäre mit ähnlichem Sauerstoffpartialdruck, so muss, wenn etwa ein Zeitgesetz der Form (2) von Seite 9 vorliegt, sich die Leitfähigkeit erhöhen. Die oben genannten Autoren fanden eine allerdings nur geringfügige, aber eindeutige Zunahme der Leitfähigkeit beim N_2O -Zerfall. Daraus folgerten sie, dass nach dem Zerfallsschema:



Reaktionsstufe IIa und IIb nicht hemmend und somit nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Reaktion Ia u. Ib sind also geschwindigkeitsbestimmend und Reaktion IIa bzw. IIb verlaufen schnell. Leider arbeiteten die zuletzt genannten Autoren nach der Strömungsmethode, so dass keine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden konnte, die mit den Leitfähigkeitsmessungen hätte verglichen werden können.

WAGNER ¹⁰⁾ schlug als erster einen Mechanismus vor, der einen Elektronenaustausch zwischen Reaktanten und Katalysator voraussetzt (vergl. obiges Zerfallsschema). Dabei geht es um die Frage, welcher der drei Reaktionsschritte wohl geschwindigkeitsbestimmend ist. Wenn ein Elektronenaustausch zwischen Katalysator und Reaktanten stattfindet, so muss dies nach den obigen Vorstellungen mit einer Leitfähigkeitsänderung verbunden sein. An ZnO wurde von SCHWAB und Mitarbeitern ¹¹⁾ Zerfallshemmung

durch Sauerstoff entsprechend der Gleichung (2) von Seite 9 beobachtet. WAGNER ¹⁰⁾ wiederholte diese Versuche und verfolgte die Leitfähigkeit während der Reaktion. Durch die starke Sauerstoffadsorption an dem n-Leiter während des Zerfalls verminderte sich die Leitfähigkeit. An mit Ga_2O_3 dotiertem ZnO wird die Leitfähigkeit und somit auch die Elektronenkonzentration um den Faktor 50 vergrößert, zugleich konnte aber nur eine ganz geringe Erhöhung des Umsatzes festgestellt werden. An demselben Katalysator durchgeführte CO-Oxydation und Methanolzersetzung brachten ein ähnliches Ergebnis. WAGNER sah in diesem Resultat einen Widerspruch zu seinem Elektronenaustauschmechanismus. SCHWAB und BLOCK ¹²⁾ wiederholten die Wagnerschen Versuche und fanden ein qualitativ ähnliches Resultat (vergl. dazu auch die Arbeiten von anderen Autoren ¹³⁾). HAUFFE und Mitarbeiter ¹³⁾ führten die Dotierungsversuche von WAGNER an NiO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO fort. Aus den Experimenten, die an mit Li_2O bzw. In_2O_3 dotiertem NiO durchgeführt wurden, schlossen HAUFFE und Mitarbeiter ¹³⁾, dass der Reaktionsschritt II, die Desorption von Sauerstoff, geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Ergebnisse, die sie an den anderen oben angeführten Oxyden fanden, liessen sich weniger gut mit der Annahme einer zeitbestimmenden Sauerstoffdesorption vereinbaren. (Z. B. widersprachen die Versuche an dotiertem CuO den Erwartungen). Später versuchten daher HAUFFE und SCHLOSSER ^{13a)}, den N_2O -Zerfall an NiO nach einer halbempirischen Methode quantitativ zu berechnen.

Es ist zu bemerken, dass HAUFFE alle Versuche nach der Strö-

mungsmethode durchführte, so dass nur eine formale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erhalten wurde. Die Dotierungsversuche konnten deshalb nicht durch explizite Geschwindigkeitsgleichungen gestützt werden. Das wäre besonders für die Versuche an Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und CuO aufschlussreich gewesen. Kürzlich fanden SCHWAB und Mitarbeiter ¹⁴⁾ bei der katalytischen Zersetzung von Äthanol an mit Li_2O bzw. Ga_2O_3 dotiertem ZnO und beim N_2O -Zerfall an mit Al_2O_3 bzw. WO_3 dotiertem TiO_2 keinen symbaten Gang mit der Leitfähigkeit. In einer weiteren Veröffentlichung konnte der gleiche Verfasser ¹⁵⁾ wahrscheinlich machen, dass die Zersetzung von H_2O_2 und die CO-Oxydation an Mischspinellen aus Mg- und Zn-Ferriten sich nicht mit der Überschussleitfähigkeit, sondern mit der Verteilung der Kationen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen der Spinelle erklären lassen.

II. Versuchsanordnung

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Spinelle wurden durch Zersetzung der Nitrate dargestellt. Reinstes Aluminiumnitrat wurde durch Auflösen von Vierneuner-Al (Dr. W. Franke, Frankfurt/M.) in 50% HNO_3 hergestellt. Es wurden Kobaltnitratlösungen (p.a. von Merck) mit den berechneten Mengen Aluminiumnitrat eingedampft und bei 500°C vorsichtig zu Oxyden zersetzt. Dann wurde die so erhaltene innige Mischung der Oxyde von Co_3O_4 (I), $\text{Co}_3\text{O}_4+20\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (II), $\text{Co}_3\text{O}_4+40\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (III) 9 Stunden bei 850°C und $\text{Co}_3\text{O}_4+60\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (IV), $\text{Co}_3\text{O}_4+80\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (V), CoAl_2O_4 (VI) 9 Stunden bei 950°C in bedeck-

ten Degussit-Schiffchen erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die einzelnen Katalysatoren in einer Achatschale verrieben und mit Wasser angeteigt, auf einer Glasplatte mit einem Spatel zu korngrossen Pillen geformt, bei 120°C getrocknet und schliesslich nochmals zwei Stunden die Proben I, II, III bei 850°C und die Proben IV, V, VI bei 950°C nacherhitzt. Die blaue Farbe des reinen CoAl_2O_4 geht mit zunehmendem Co-Gehalt allmählich in schwarz, der Farbe des Co_3O_4 , über. Zur Kontrolle wurden die Präparate röntgenographisch und analytisch identifiziert und mit den Angaben der Literatur verglichen ¹⁶⁾.

In Tab. 2 sind die durch Kryptonadsorption nach der B.E.T.-Methode gemessenen Oberflächen zusammengestellt⁺⁾ . Die spe-

Tab. 2

Kataly- sator	spez.Oberfl. qm/g _± 5 %	zifischen Oberflächen nehmen mit steigendem Aluminiumgehalt zu. Die so dargestellten Kataly- satoren lieferten gut reproduzierbare Ergeb- nisse.
I	0,53	
II	1,50	
III	1,72	
IV	4,89	
V	6,37	
VI	7,37	

⁺⁾ Für die Oberflächenmessungen bin ich Herrn Dipl. Chem.

D. Klohoker zu Dank verpflichtet.

2. Messmethodik

Beim Stickoxydulzerfall vermehrt sich die Molzahl. Ausgangsstoff und Endprodukte sind gasförmig. Wird die Reaktion bei konstantem Volumen durchgeführt, so erhöht sich der Druck. Der Reaktionsverlauf lässt sich manometrisch verfolgen. Zwischen Anfangsdruck p_a und Enddruck p_e besteht hier die einfache Beziehung:

$$p_e = p_a + \frac{p_a}{2} \quad (4)$$

Die kinetischen Untersuchungen wurden nach der quasistatischen Methode durchgeführt. Dazu wurde eine modifizierte Umlaufapparatur verwendet, wie sie bereits DOHSE und KÄLBERER ¹⁷⁾ und später in verbesserter Form von SCHWAB ¹¹⁾ benutzt wurde.

Die Apparatur (Abb. 1, S. 16) besteht aus

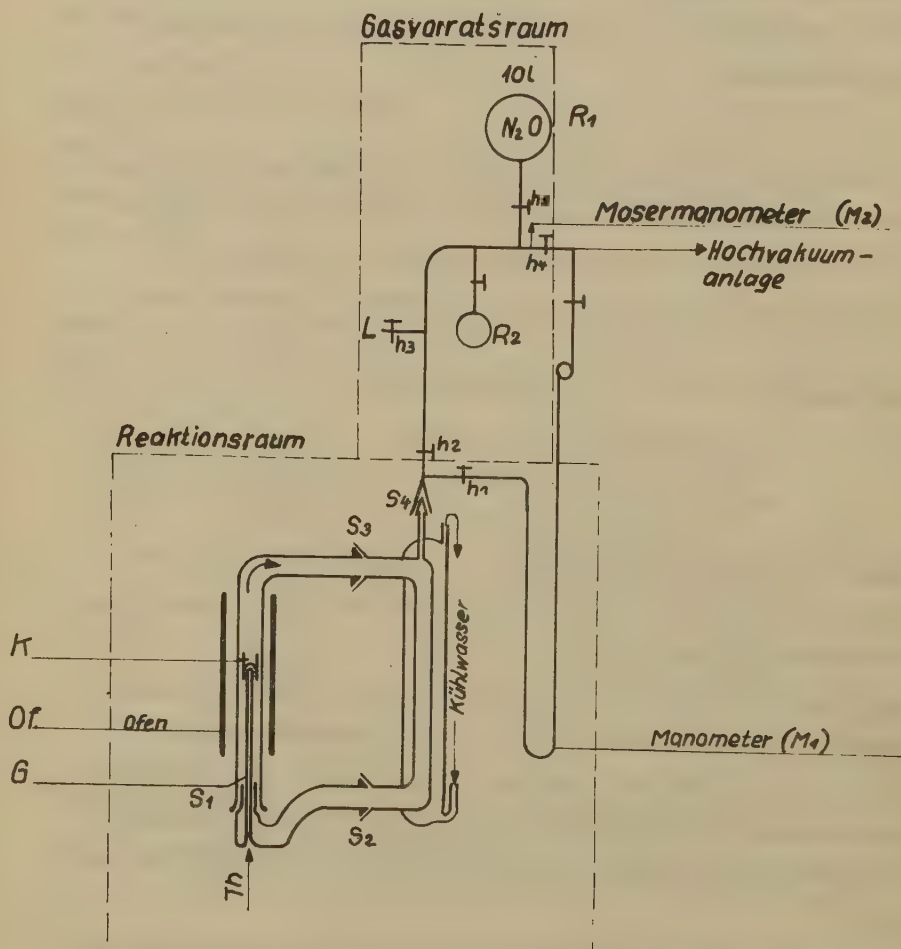
- a) einer Hochvakuumanlage
- b) dem Gasvorratsraum
- c) dem Reaktionsraum

Zu a) Die Hochvakuumanlage setzt sich zusammen aus einer Ölrotationspumpe, einem Vorvakuumreservoir und einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe.

Zu b) Der Gasvorratsraum ist über den Hahn h_4 an die Hochvakuumanlage angeschlossen und setzt sich zusammen aus einem 10 l Kolben R_1 , der das Vorratsgefäß für das N_2O bildet und einem 500ccm Kolben R_2 , der zur Vordosierung dient. An h_3 kann das auf Seite 36 beschriebene Leitfähigkeitsgefäß angeschlossen werden.

Zu c) Der Reaktionsraum ist über Hahn h_2 mit dem Gasvorratsraum verbunden und besteht aus einem geschlossenen Röhrensystem, das

Abb. 1



an den Schliffen S_1 , S_2 , S_3 und S_4 auseinandernehmbar ist. Die Verbindungen S_2 und S_3 sind Kugelschliffe und machen die Apparatur unempfindlich gegen Stösse. Der eine Schenkel ist von einem Röhrenofen, der andere von einem Kühler umgeben, der mit zirkulierendem Wasser über einen Höppler-Ultra-Thermostaten auf $20,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ gehalten wird. Befindet sich in der Apparatur ein Gas, so verursacht diese Temperaturdifferenz eine Dichteänderung und somit eine Konvektionsströmung in der Pfeilrichtung (vergl. Abb. 1). Das eingeschmolzene Glasrohr G dient einerseits zum Einführen des Thermoelements Th, andererseits als Träger für das abnehmbare Körbchen K, in dem sich der Katalysator befindet. Die Temperatur des Körbchens, das sich in der Mitte der Ofenhöhe befindet, lässt sich somit bequem von aussen kontrollieren. Durch den Hahn h_1 ist die Apparatur mit einem Quecksilbermanometer M_1 verbunden, dessen Zuleitungsrohr ein gegenüber dem Reaktionsraum vernachlässigbares Volumen besitzt. Alle Schliffe und Hähne werden mit wärmebeständigem (bis 200°C) Silikonfett gedichtet. Vor jeder Füllung des Körbchens mit einem Katalysator wurde der im Reaktionsraum befindliche Teil der Apparatur mit Chromschwefelsäure gereinigt.

In der Apparatur von S c h w a b befindet sich der Schliff S_1 oberhalb des Ofens, so dass die vorbeistreichenden heissen Reaktionsgase eine Kühlung des Schliffes erfordern. Durch die Anordnung, wie sie in dieser Arbeit gewählt wird, erübrigt sich eine Kühlung, weil an S_1 immer ein gekühltes Gas vorbeiströmt.

Die Ofentemperatur wurde mit einem Fallbügelregler (Pa. Hartmann & Braun, Frankfurt/M.), dem ein Hilfswiderstand R parallel geschaltet war, geregelt. Sobald die gewünschte Temperatur

bei K erreicht ist, schaltet sich der Regler automatisch ab. Der Ofen wird jetzt über R durch einen geringen Strom gespeist, so dass seine Temperatur nur langsam sinkt. Dadurch ist es möglich, die Temperaturschwankungen in der Reaktionszone um K herum minimal zu halten. Die Abweichung beträgt bei $700^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ höchstens $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k)

Für die Messung von k sind folgende Arbeitsgänge nötig:

- a) Einwiegen der zu untersuchenden Probe in das Körbchen K.
- b) Erhitzen der Probe auf die Versuchstemperatur.
- c) Messung des Druckes in bestimmten Zeitabständen.
- d) Graphische Darstellung der Reaktionsisotherme und Berechnung von k.

Zu a) Durch Vorversuche wurde ermittelt, dass die Apparatur bei einer Einwaage von etwa 1,5 g Katalysator zufriedenstellende Ergebnisse lieferte. Die Einwaage war für alle Untersuchungen gleich 1,5 g.

Zu b) Nach dem Einbringen des Katalysators wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und der Reaktionsraum nach Öffnen von h_2 und h_4 evakuiert, bis am Manometer 10^{-4} - 10^{-3} Torr gemessen wurde. Anschliessend wurde h_4 abgeschaltet und geprüft, ob das Vakuum mindestens 10 Minuten lang konstant blieb.⁺⁾ Beim ersten Ausheizen waren dazu bei Temperaturen um 600°C 45 - 60 Minuten, beim Wiederholen 20 - 30 Minuten nötig. Gleichzeitig mit der Einschaltung des Ofens wird zirkulierendes Wasser von $20,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ über einen Höppler-Ultra-Thermosaten durch den Kühler gepumpt.

⁺⁾ Die Dichtigkeit der Apparatur ist Voraussetzung. Die Probe soll nur klären, dass keine Entgasung mehr stattfindet.

Zu c) Man lässt bei geschlossenem Hahn h_4 und h_2 N_2O aus dem Vorratsgefäss R_1 in R_2 eintreten und schliesst dann h_5 . Jetzt öffnet man kurzzeitig h_2 und lässt soviel N_2O in den Reaktionsraum einströmen, dass sich der gewünschte Anfangsdruck p_a am Manometer M_1 einstellt. Nach dem Schliessen von h_2 muss der Druck im Gasvorratsraum noch grösser als p_a im Reaktionsraum sein, ebenso muss das Öffnen und Schliessen von h_2 genügend schnell geschehen, damit die Rückdiffusion zu vernachlässigen ist. Je nach Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit wird dann jede Minute oder alle zwei oder mehr Minuten bei M_1 mit einer Lupe der Druck p abgelesen. Zuvor wird die Apparatur dadurch geprüft, dass man ein indifferentes Gas (Luft) bei der Versuchstemperatur einlässt. Es stellte sich sofort ein konstanter Druck ein, womit gezeigt ist, dass zwischen Heiz- und Kühlzone augenblicklich stationäre Bedingungen herrschen. Ein Blindversuch mit N_2O ergab, dass unterhalb $680^\circ C$ kein homogener Zerfall eintritt. Bekanntlich zerfällt es erst oberhalb $700^\circ C$ homogen. Bei Versuchen mit sehr guten Katalysatoren zerfällt schon ein Teil des N_2O beim Öffnen von h_2 , so dass der gemessene Anfangsdruck eine Unsicherheit aufweist. Genauer lässt sich der Anfangsdruck aus dem Enddruck p_e berechnen. Die Zeit zur Erreichung von p_e hängt von der Güte des Katalysators und der Versuchstemperatur ab. Bei weniger guten Katalysatoren wird p_e erst nach längerer Zeit erreicht werden. Es gibt dann zwei Möglichkeiten, um p_e bequem zu ermitteln: durch Extrapolation der Messwerte (s. Abb. 3) oder durch kurzes Aufheizen auf Temperaturen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend gross

ist und anschliessendes Abkühlen auf die ursprüngliche Versuchstemperatur. Beide Methoden wurden in dieser Arbeit angewandt.

4. Berechnung von k

Es gibt für monomolekulare Reaktionen mehrere Methoden, um k zu ermitteln:

1. Die Halbwertszeit τ hängt mit k folgend zusammen:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,693}{\tau} \quad (5).$$

2. Aus der Differentialgleichung:

$$\frac{d p_m}{dt} = k \cdot p_m \quad (6).$$

Für hinreichend kleine Zeitintervalle kann man den Differenzenquotienten einsetzen:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{p_1 - p_2}{t_1 - t_2} = k \cdot p_m \quad (7).$$

p_1 und p_2 ist der zur Zeit t_1 bzw. t_2 gemessene Druck, p_m ist das arithmetische Mittel zwischen zwei Druckablesungen im Intervall Δt .

Trägt man $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ als Funktion von p_m auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung gleich k ist. Damit hat man gleichzeitig eine Möglichkeit, um bei langsamen Reaktionen den Enddruck p_e durch Extrapolation der Geraden auf die Abzisse zu bestimmen. Ein Beispiel dafür ist auf Seite 23, Abb. 3 angeführt. Es sei noch bemerkt, dass die Drucke einseitig an der Schenkelhälfte des Manometers abgelesen werden, die mit dem Reaktionsraum verbunden ist. Der wahre Druck ist also $2p_m$. In allen Gleichungen kürzt sich der Faktor 2 heraus. Deshalb wird statt $2p_m$

immer nur p_m geschrieben.

3. Damit sich die Fehler besser ausgleichen, ermittelt man k vorteilhafter aus der integrierten Gleichung:

$$\log (p_m - p_e) = \log (p_a - p_e) - \frac{k \cdot t}{0,4343} \quad (8).$$

Trägt man $\log (p_m - p_e)$ gegen t auf, so ergibt sich aus dem Tangens k :

$$k = \frac{\log (p_1 - p_e) - \log (p_2 - p_e)}{0,4343 (t_1 - t_2)} \quad (9),$$

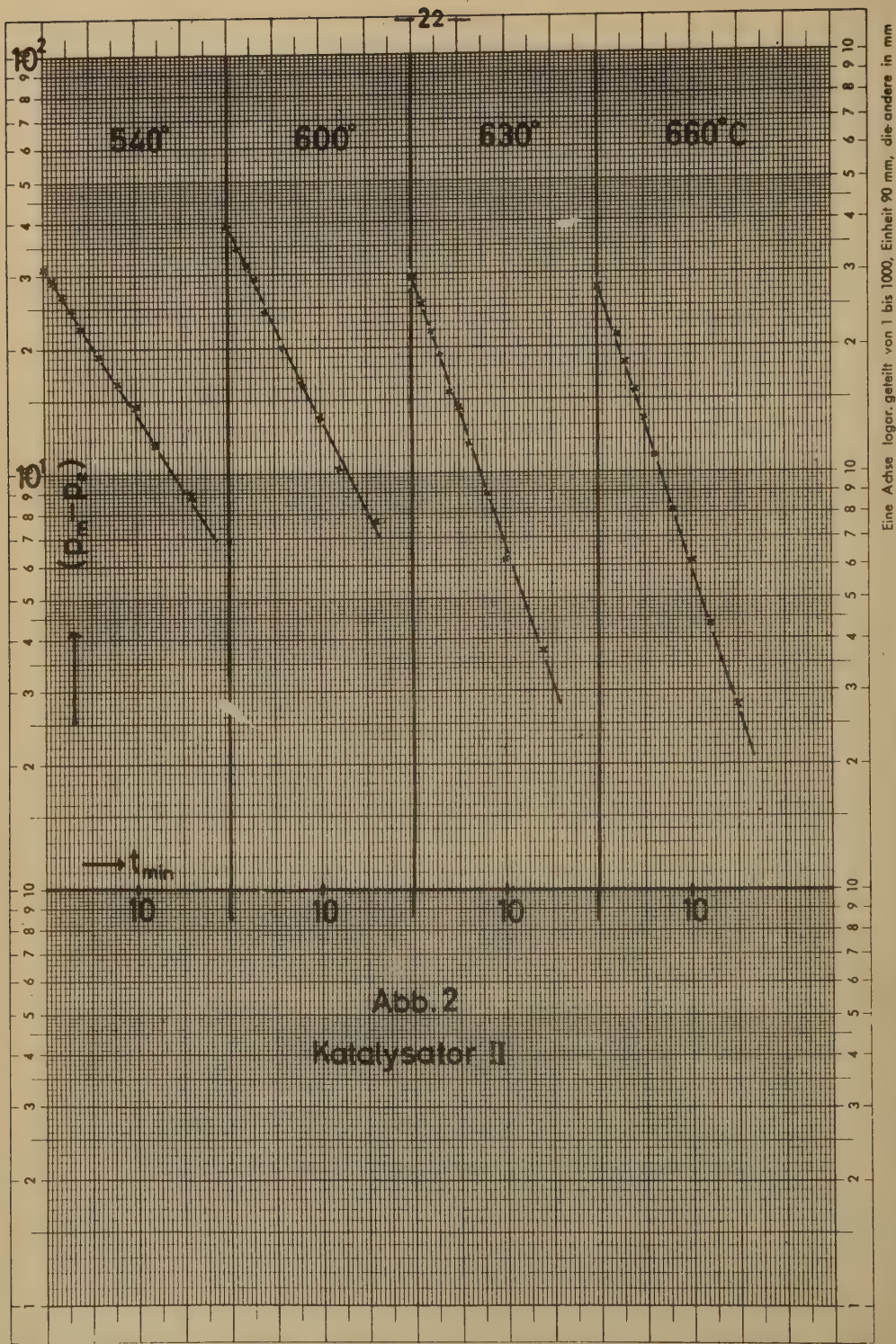
wobei p_1, p_2 , zwei Drucke zur Zeit t_1 bzw. t_2 bedeuten. Dieses Verfahren erfordert für k nicht mehr den Anfangsdruck p_a , so dass die auf Seite 19 erwähnte Unsicherheit eliminiert ist. Wenn $p_m - p_e = \frac{p_a - p_e}{2}$ wird, ist gerade die Hälfte zerfallen. Die zugehörige Zeit ist τ .

In dieser Arbeit wurde k sowohl nach der 1. als auch nach der 3. Methode gleichzeitig bestimmt (vergl. S.24). Nach der 2. Methode wurde bei langsamen Reaktionen p_e ermittelt.

III. W i e d e r g a b e d e r M e s s e r g e b n i s s e

1. Graphische Ermittlung von k

Als Beispiel ist in der Abb. 2 für den Katalysator II $\log (p_m - p_e)$ gegen t für vier verschiedene Temperaturen bei einem bestimmten Anfangsdruck aufgetragen. Die Geraden wurden so gelegt, dass die Messpunkte sich mit gleichem Gewicht beiderseitig verteilen. Die Reaktionsisothermen für die anderen Katalysatoren haben einen analogen Verlauf und sind daher nicht noch einmal aufgeführt. Alle Katalysatoren wurden bei 540° ,



Katalysator III

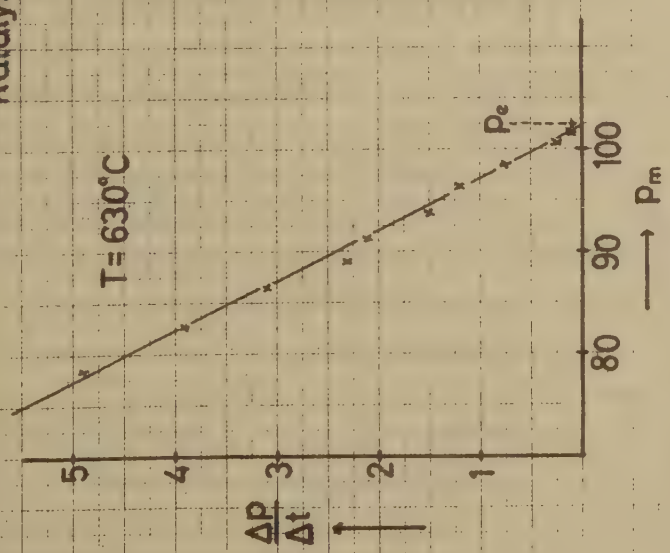


Abb. 3

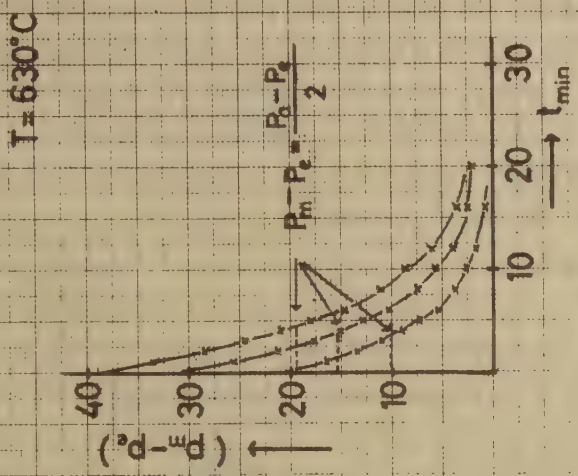


Abb. 4

600°, 630° und 660°C und den Drucken 100, 140, 160 Torr, eine Probe (Co_3O_4) auch bei 60 Torr untersucht. Co_3O_4 und CoAl_2O_4 wurden bei 540°, 600° und 660°C vermessen. Die nach Gleichung (8) aus der Steigung berechneten k-Werte sind in den Tabellen 3 - 8 auf Seite 33-35 wiedergegeben. Mit $\bar{K}$ sind die Mittelwerte gekennzeichnet. Als Fehler wird der auf Seite 30 berechnete "mittlere relative Gesamtfehler" angegeben. Die Indexzahlen bei k bedeuten die ungefähren Anfangsdrucke des einen Manometerschenkels, z.B. gibt k_{70} die Geschwindigkeitskonstante bei 140 Torr wieder. Aus $\bar{K}$ wurden, wie Seite 26 erläutert, die Aktivierungsenergie E berechnet. Trägt man ($p_m - p_e$) als Funktion von t auf, so erhält man eine Exponentialkurve entsprechend der Gleichung (10):

$$p_m - p_e = (p_a - p_e) \exp \left(\frac{k t}{0,4343} \right) \quad (10).$$

Da, wo $p_m - p_e = \frac{p_a - p_e}{2}$, ist gerade die Hälfte zerfallen. Von allen Messwerten wurden auch die der Gleichung (10) entsprechenden Kurven gezeichnet und daraus dann τ und schliesslich nach Gleichung (5) k berechnet. Die so erhaltenen k-Werte sind in den Tabellen in Klammern angegeben. Ein Muster einer solchen Kurve ist auf Seite 23, Abb. 4 gegeben. In die nach der Halbwertsmethode ermittelten k-Werte gehen gegenüber den nach dem Integrationsverfahren berechneten k die Unsicherheit von p_a ein. Berücksichtigt man, dass die Messungen innerhalb eines grossen Druckbereiches erfolgten, so ist die Übereinstimmung befriedigend und die 1. Ordnung der Reaktion gesichert.

2. Die Aktivierungsenergie

Für die Temperaturabhängigkeit von k für einen Elementarprozess gilt die Arrhenius'sche Gleichung:

$$k = A \exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right) \quad (11)$$

bzw.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2} \quad (12).$$

E stellt die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur dar. Bei der Anwendung von Gleichung (11) ist zu bedenken, dass sie nur für einen beschränkten Temperaturbereich gültig ist. Wendet man Gleichung (11) auf die scheinbare Geschwindigkeitskonstante:

$$k = k_1 \cdot K \quad (13)$$

(s. S. 10) an, so ist zu berücksichtigen, dass die Arrhenius'sche Beziehung nur für k_1 eine Aussage macht. Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten K gehorcht der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\lambda}{RT^2} \quad (14).$$

λ ist die freiwerdende Adsorptionswärme.

Durch Logarithmieren, Differenzieren nach der Temperatur und Berücksichtigung von Gleichung (11) und (12) erhält man aus der Gleichung (13):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a - \lambda}{R \cdot T^2},$$

$E = E_a - \lambda$ heisst scheinbare Aktivierungsenergie, E_a ist die wahre Aktivierungsenergie, die um den Betrag von λ verfälscht ist. Da sich über λ nichts Verbindliches aussagen lässt, kann man nur die scheinbare Aktivierungsenergie E berechnen.

3. Die Berechnung von E

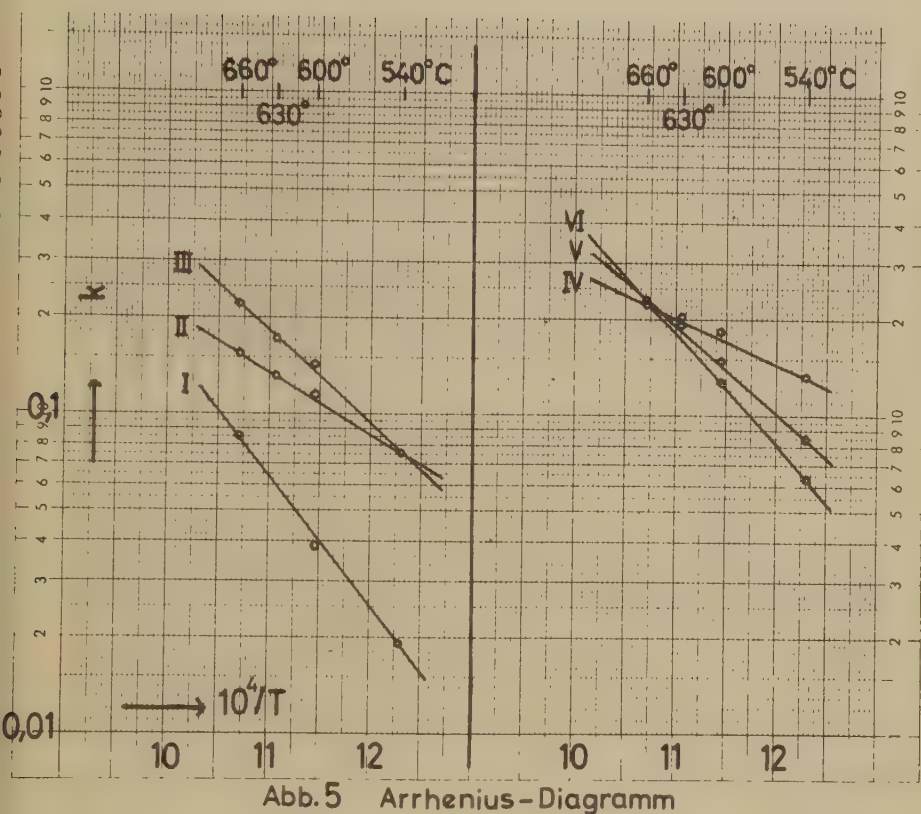
Ausgangspunkt für die experimentelle Ermittlung von E ist die Gleichung (11), die in der folgenden Form angewandt wird:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,30 \cdot R \cdot T} \quad (15).$$

Trägt man $\log \bar{k}$ von Tab. 3 - 8, Seite 33-35, der einzelnen Katalysatoren als Funktion von $1/T$ auf, so erhält man die in Abb. 5, Seite 27, dargestellten Geraden. Aus dem Tangens ergibt sich E :

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot (\log k_1 - \log k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (16).$$

Die so berechneten E -Werte sind in Tab. 3 - 8 zusammengestellt. Als Fehler wird der auf Seite 32 berechnete "mittlere relative Gesamtfehler" angegeben. Mit A sind die Häufigkeitsfaktoren und mit A_1 die durch die spezifische Oberfläche di-



vidierten, d. h. die auf den Quadratmeter bezogenen A-Werte gekennzeichnet.

Trägt man die dekadischen Logarithmen der auf die Oberfläche bezogenen Häufigkeitsfaktoren $\log A_1$ gegen die Zusammensetzung auf (s. Abb. 6), so erkennt man den parallelen

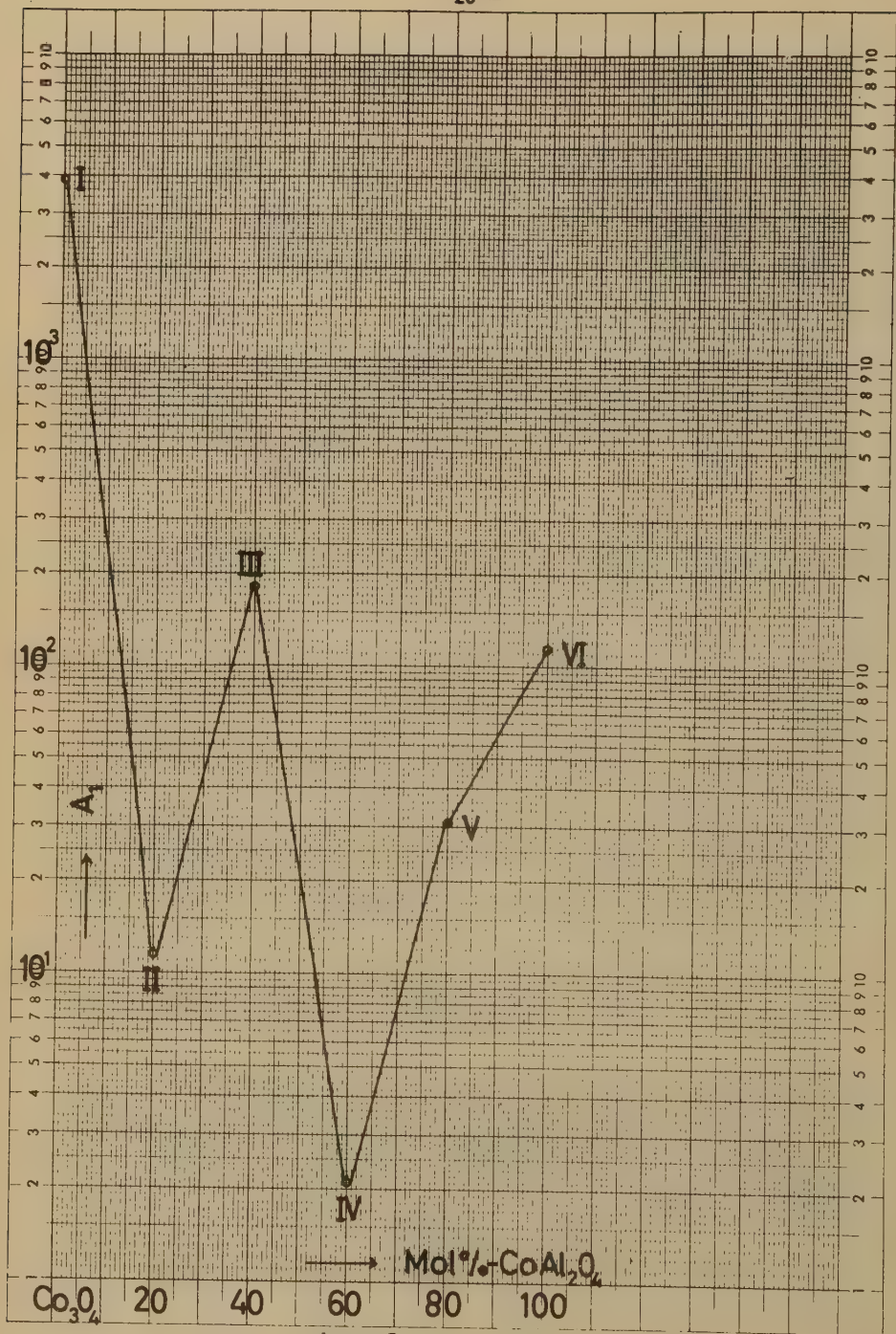
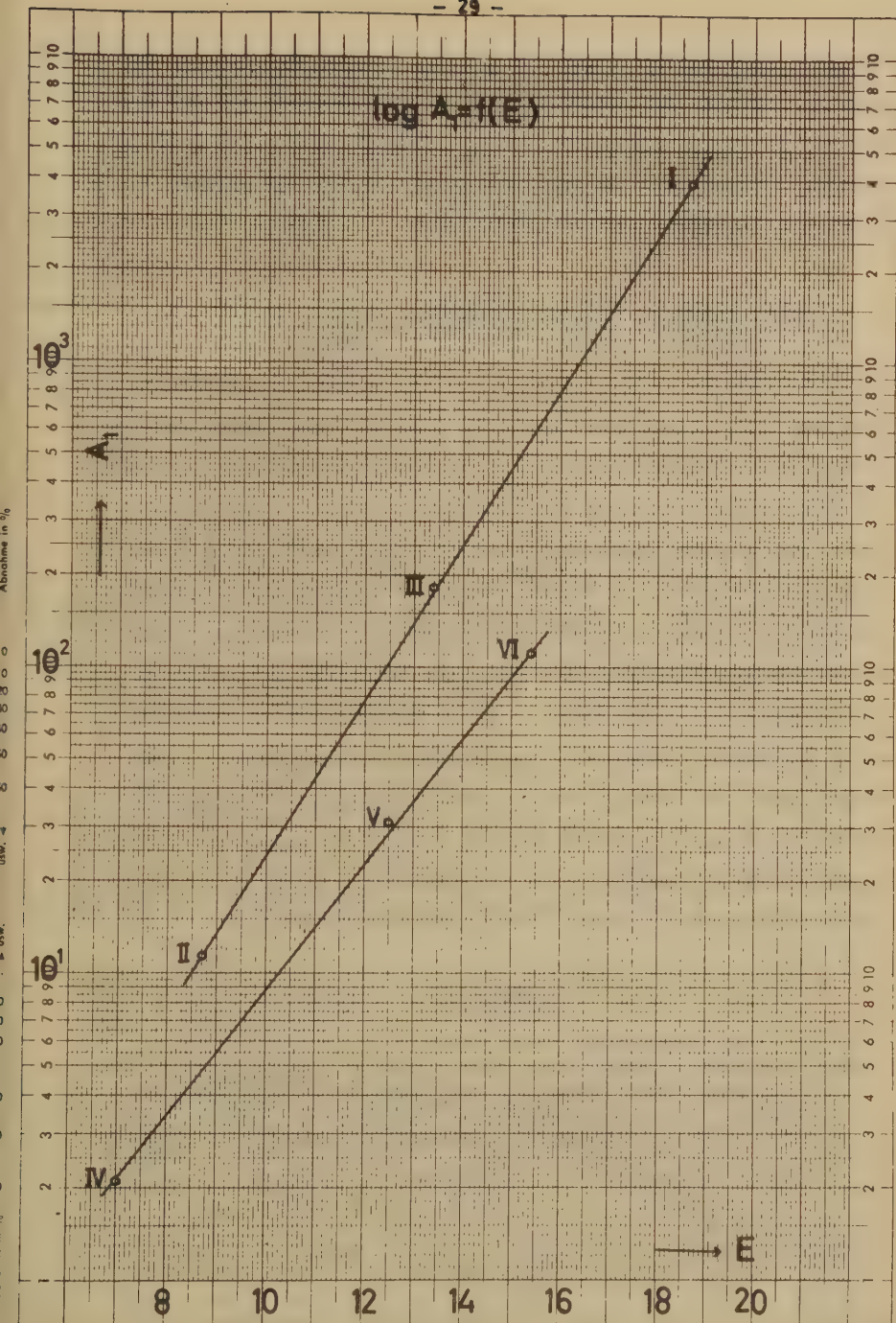


Abb. 6

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb. 7

Verlauf mit der Abb. 16, Seite 53, wo E gegen die Zusammensetzung aufgetragen ist. Nach Abb. 7 ist zwischen den Häufigkeitsfaktoren und den Aktivierungsenergien der Kompensations-effekt ^{17a)} erfüllt. Der letztere Effekt teilt die untersuchten Katalysatoren in zwei Gruppen (s. S.59).

4. Fehlerbetrachtung zu den kinetischen Messungen

Bei den kinetischen Untersuchungen sind sowohl systematische als auch zufällige Fehler möglich. Eine störende Nebenreaktion ¹⁸⁾ kann einen bestimmten Gang in die Messergebnisse bringen und somit einen systematischen Fehler verursachen. Über den hindern- den Einfluss einer Nebenreaktion ist nichts bekannt, so dass praktisch nur die zufälligen Fehler in Rechnung zu stellen sind. Die wichtigsten Grössen zur Beurteilung reaktionskinetischer Untersuchungen sind die Geschwindigkeitskonstante und die Akti- vierungsenergie. Beide werden, wie oben ausgeführt, indirekt mittels Formeln berechnet, die für Fehlerbetrachtungen sinn- gemäss umgeformt werden müssen. Für den mittleren relativen Fehler von k (s. Gleichung (9), S. 21), d. h. unter der wohl zutreffenderen Annahme eines teilweisen Ausgleichs der Fehler, ergibt sich nach ¹⁹⁾ und ²⁰⁾ aus Gleichung (9):

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial t_1} \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial t_2} \Delta t_2\right)^2 + \left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p_1} \Delta p_1\right)^2 + \left(\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial p_2} \Delta p_2\right)^2} \quad (17)$$

Dabei bedeuten Δt_1 , Δt_2 , Δp_1 , Δp_2 die Unsicherheiten von t_1 bzw. t_2 , p_1 , p_2 . Die einzelnen Unsicherheiten Δp und Δt sind praktisch für alle Messungen gleich und hängen weitgehend von dem Ablesefehler am Manometer M_1 (s. Abb. 1) bzw. des Zeitmessers ab. Man darf daher setzen $\Delta p_1 = \Delta p_2 = \Delta p = \pm 0,4$ Torr und $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t = \pm 2$ Sek.

Wendet man die Formel (17) auf Gleichung (9) an, so erhält man unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen für den mittleren relativen Fehler:

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm 0,025 = \pm 2,5 \%$$

Bei den Versuchsbedingungen ($540^\circ - 660^\circ\text{C}$) war eine Temperaturkonstanz von $\Delta T = \pm 2^\circ\text{C}$ realisierbar. Setzt man für $R = 1,986$ cal; $T = 873^\circ\text{K}$; $E = 10000$ cal, so ergibt sich mittels der Arrhenius'schen Gleichung:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{E}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T} = \pm 0,0132 = \pm 1,32 \%$$

Demnach ist der mittlere relative Gesamtfehler:

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm (0,025 + 0,0132) = \pm 0,0382 = 3,8 \%$$

Die Unsicherheiten von k beeinflussen natürlich die Genauigkeit der Berechnung der Aktivierungsenergie. Dies lässt sich dadurch zeigen, dass man auf Gleichung (16) eine der Formel (17)

analoge Beziehung anwendet. Man erhält schliesslich für den mittleren relativen Fehler:

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm 0,098 \approx \pm 10 \%$$

Berücksichtigt man noch die Schwankungen der Temperatur, welche aus der kinetischen Gleichung eliminiert wurde, so erhöht sich die Unsicherheit auf:

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm 0,11 = \pm 11 \%$$

die den mittleren relativen Gesamtfehler darstellt.

In den Tab. 3 - 8 sind bei $\bar{K}$ und E die so berechneten mittleren relativen Gesamtfehler angegeben.

Tab. 3

Co_3O_4 (I)

$^{\circ}\text{C}$	540°	600°	660°
k_{50}		0,031 (0,021)	0,100 (0,106)
k_{70}	0,020 (0,019)	0,044 (0,049)	0,082 (0,087)
k_{90}	0,019 (0,019)	0,033 (0,035)	0,079 (0,082)
$\bar{k}$	0,0195 $\pm 0,0007$	0,039 $\pm 0,001$	0,087 $\pm 0,003$

$$E = 18,7 \pm 20 \text{ kcal} = 0,81 \pm 0,08 \text{ eV}$$

$$A = 2089,0 \quad A_1 = 3941,0$$

Tab. 4

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 20\% \text{ CoAl}_2\text{O}_4$ (II)

$^{\circ}\text{C}$	540°	600°	630°	660°
k_{50}	0,078 (0,065)	0,132 (0,122)		0,179 (0,158)
k_{70}	0,078 (0,068)		0,135 (0,122)	0,150 (0,144)
k_{90}	0,075 (0,060)	0,100 (0,092)	0,129 (0,147)	0,135 (0,124)
$\bar{k}$	0,077 $\pm 0,003$	0,116 $\pm 0,004$	0,132 $\pm 0,005$	0,155 $\pm 0,006$

$$E = 8,7 \pm 0,9 \text{ kcal} = 0,37 \pm 0,03 \text{ eV}$$

$$A = 17,2 \quad A_1 = 11,5$$

Tab. 5

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 40\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (III)				
θ_G	540°	600°	630°	660°
k_{50}	0,081 (0,087)		0,204 (0,193)	0,246 (0,239)
k_{70}		0,151 (0,157)	0,170 (0,173)	0,227 (0,204)
k_{90}	0,073 (0,067)	0,144 (0,131)	0,157 (0,144)	0,198 (0,165)
$\bar{k}$	0,077 $\pm 0,003$	0,147 $\pm 0,006$	0,177 $\pm 0,007$	0,223 $\pm 0,007$

$$E = 13,4 \pm 1,4 \text{ kcal} = 0,58 \pm 0,06 \text{ eV}$$

$$A = 313,7 \quad A_1 = 182,7$$

Tab. 6

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (IV)				
θ_G	540°	600°	630°	660°
k_{50}	0,134 (0,136)	0,211 (0,198)	0,240 (0,231)	0,240 (0,277)
k_{70}	0,134 (0,122)	0,185 (0,187)	0,198 (0,198)	0,230 (0,239)
k_{90}		0,159 (0,154)	0,179 (0,173)	0,205 (0,210)
$\bar{k}$	0,134 $\pm 0,005$	0,185 $\pm 0,007$	0,206 $\pm 0,008$	0,225 $\pm 0,009$

$$E = 7,0 \pm 0,8 \text{ kcal} = 0,30 \pm 0,03 \text{ eV}$$

$$A = 10,3 \quad A_1 = 2,1$$

Tab. 7

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 80\% \text{CoAl}_2\text{O}_4 \text{ (V)}$				
$^{\circ}\text{C}$	540°	600°	630°	660°
k_{50}	0,088 (0,080)	0,160 (0,169)	0,216 (0,210)	0,268 (0,267)
k_{70}	0,082 (0,075)	0,144 (0,144)	0,200 (0,182)	0,215 (0,224)
k_{90}		0,140 (0,133)	0,172 (0,154)	0,208 (0,198)
$\bar{k}$	0,085 $\pm 0,003$	0,148 $\pm 0,006$	0,196 $\pm 0,007$	0,230 $\pm 0,009$

$$E = 12,5 \pm 1,4 \text{ kcal} = 0,54 \pm 0,06 \text{ eV}$$

$$A = 194,9 \quad A_1 = 31,3$$

Tab. 8

$\text{CoAl}_2\text{O}_4 \text{ (VI)}$			
$^{\circ}\text{C}$	540°	600°	660°
k_{30}	0,067 (0,066)	0,139 (0,139)	0,230 (0,248)
k_{50}	0,065 (0,051)	0,124 (0,112)	0,224 (0,217)
k_{70}	0,059 (0,045)	0,130 (0,122)	0,213 (0,173)
k_{90}	0,054 (0,043)	0,123 (0,099)	0,222 (0,148)
$\bar{k}$	0,063 $\pm 0,002$	0,129 $\pm 0,005$	0,223 $\pm 0,008$

$$E = 15,4 \pm 1,7 \text{ kcal} = 0,66 \pm 0,07 \text{ eV}$$

$$A = 842,6 \quad A_1 = 114,3$$

Als Fehler ist der mittlere relative Gesamtfehler angegeben.

IV. Die Leitfähigkeitsmessung

1. Versuchsanordnung

Die Leitfähigkeitsapparatur ist in Abb. 8, Seite 37, eingezeichnet. Die eigentliche Messeinrichtung, die sich innerhalb des an dem Schliffe S_1 auseinandernehmbaren Quarzgefäßes G_e befindet, besteht aus zwei Quarzrohren q_1, q_2 , die an den Enden plangeschliffen und durchbohrt sind. Durch die Bohrung führen die Platinzuleitungsdrähte D für die Elektroden (E_1), die aus zwei glattpolierten Platinplatten von 1,5 mm Dicke bestehen. Das untere Rohr umschliesst den Pressling und einen Teil von q_1 und wird vermittle der beiden Spiralfedern Sp_1 so fest an den Presskörper gedrückt, dass der an den vakuumdicht eingeschmolzenen Zuführungsdrähten Z gemessene Widerstand sich bei Erhöhung der Federspannung nicht mehr ändert. Diese Einspannungsvorrichtung gewährleistet einen festen Halt der Presskörper. Die Schliffe S_1, S_2 und die Spiralfedern Sp_1 waren genügend weit von der Heizzone des Ofens entfernt, so dass eine zusätzliche Kühlung nicht erforderlich war. In dem Rohr R befand sich ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement, durch das die Temperatur in der mittleren Höhe des Presslings von aussen kontrolliert werden konnte. Oberhalb von S_2 befindet sich eine Öffnung O_e zur Evakuierung bzw. Gaszufuhr. Vermittels des Schliffes S_3 konnte die Leitfähigkeitsapparatur über L mit der Hochvakuumanlage (s. Abb. 1, S. 16) verbunden werden. Der Ofen und die Heizschaltung waren, wie in Abb. 1 und Seite 17

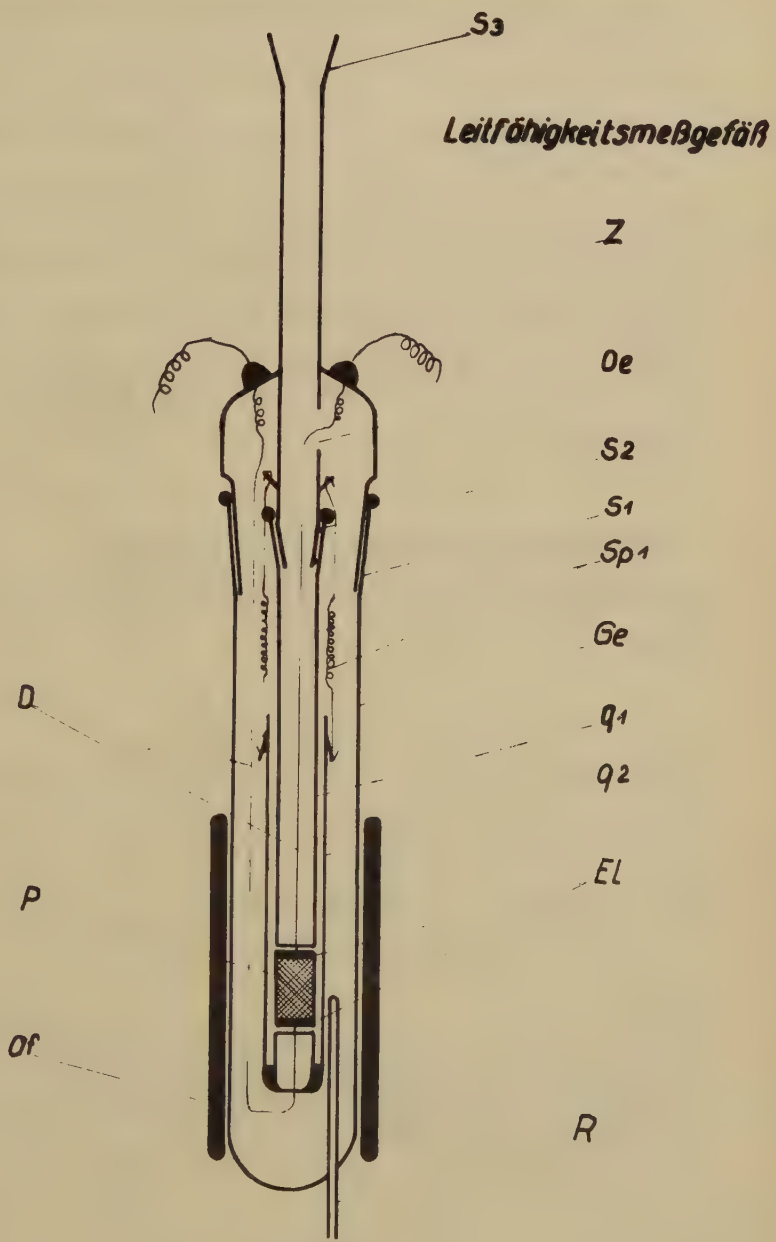


Abb. 8

angegeben, aufgebaut. Das Katalysatorpulver wird in einer Pillenpressform unter einem Druck von 15 Tonnen zu rechteckigen Presskörpern mit einem durchschnittlichen Volumen von $6,40 \times 6,00 \times 15,15 \text{ mm}^3$ verpresst. Vorversuche zeigten, dass bei Drucken > 12 Tonnen der Widerstand unabhängig vom Pressdruck war. Um die Übergangswiderstände auf ein Minimum zu reduzieren, werden die den Elektroden zugekehrten Flächen der Presskörper in einer Hochvakuumanlage mit Platin bedampft ⁺⁾ . Durch Vergleich mit unkontaktierten Proben zeigte sich, dass die Übergangswiderstände weniger als 2 % betrugen.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird durch die Formel:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(- \frac{\epsilon}{k \cdot T} \right)$$

wiedergegeben, wobei k die Boltzmannsche Konstante, α_0 eine Konstante, T die absolute Temperatur, ϵ die Elektronenaktivierungsenergie bedeuten.

Wir interessieren uns vorwiegend für ϵ .

⁺⁾ Die Bedampfung wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität in dankenswerter Weise von Herrn Dipl. Physiker W. Friedrich ausgeführt.

Da α dem Widerstand R umgekehrt proportional ist, kann man auch schreiben

$$R = R_0 \exp (\xi/kT) \quad (17),$$

ξ stellt im Bändermodell den Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband bzw. Akzeptortermen dar und kann für nicht zu grosse Temperaturbereiche als konstant angesehen werden. R_0 kann innerhalb eines endlichen Temperaturbereiches auch als konstant betrachtet werden.

Trägt man $\log R$ gegen $1/T$ auf, so kann man aus der Steigung der Geraden ξ berechnen. Man erhält so für ξ :

$$\xi = \frac{k \cdot 2,302 \cdot (\log R_1 - \log R_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{1,9835 \cdot 10^{-4} \cdot \log R_1/R_2}{1/T_1 - 1/T_2} \left[\text{eV} \right] \quad (22),$$

wobei

$$k = 8,61 \cdot 10^{-5} \left[\text{eV/Grad} \right] \text{ ist.}$$

3. Leitertypen

Bei den vorliegenden Spinellen sind zwei Möglichkeiten der Stromleitung zu erwägen:

1. Ionenleitung

2. Elektronen- bzw. Defektelektronenleitung.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann man aufgrund der Stromspannungskurve (i , U -Kurve) unterscheiden, d. h. man prüft, ob das Ohmsche Gesetz gilt.

V. Messwerte aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen

1. Messung der i,U-Kurve

Praktisch geht man dabei so vor, dass man einen Gleichstrom von einigen Volt und einigen Milliampere durch den Probekörper schickt. Nach 1 - 2 Stunden prüft man, ob sich eine Polarisationsspannung ausgebildet hat und ob sich Veränderungen an den Elektroden feststellen lassen.

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Potentiometerschaltung mit empfindlichen Ampere- und Voltmeter. Von allen Katalysatoren wurden die i,U-Kurven aufgenommen. In Abb. 9 ist als Beispiel die i,U-Kurve für den 80 %-Spinell angegeben. Zuerst wurde 2 Stunden lang eine Gleichspannung von 4 Volt in Luft, anschliessend in Vakuum angelegt. Nach dem Abschalten war kein Polarisationsstrom festzustellen. Anschliessend wurden bei derselben Temperatur die i,U-Kurve in Luft und im Vakuum bis 6 Volt aufgenommen. Der überall gefundene lineare Verlauf spricht für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in dem gewählten Bereich. Man kann daraus schliessen, dass keine Ionen-, sondern Elektronen- oder Defektelektronenleitung vorliegt.

Die i,U-Kurven der anderen Proben sind mit der vorliegenden im Prinzip identisch, so dass auf die Wiedergabe verzichtet wird.

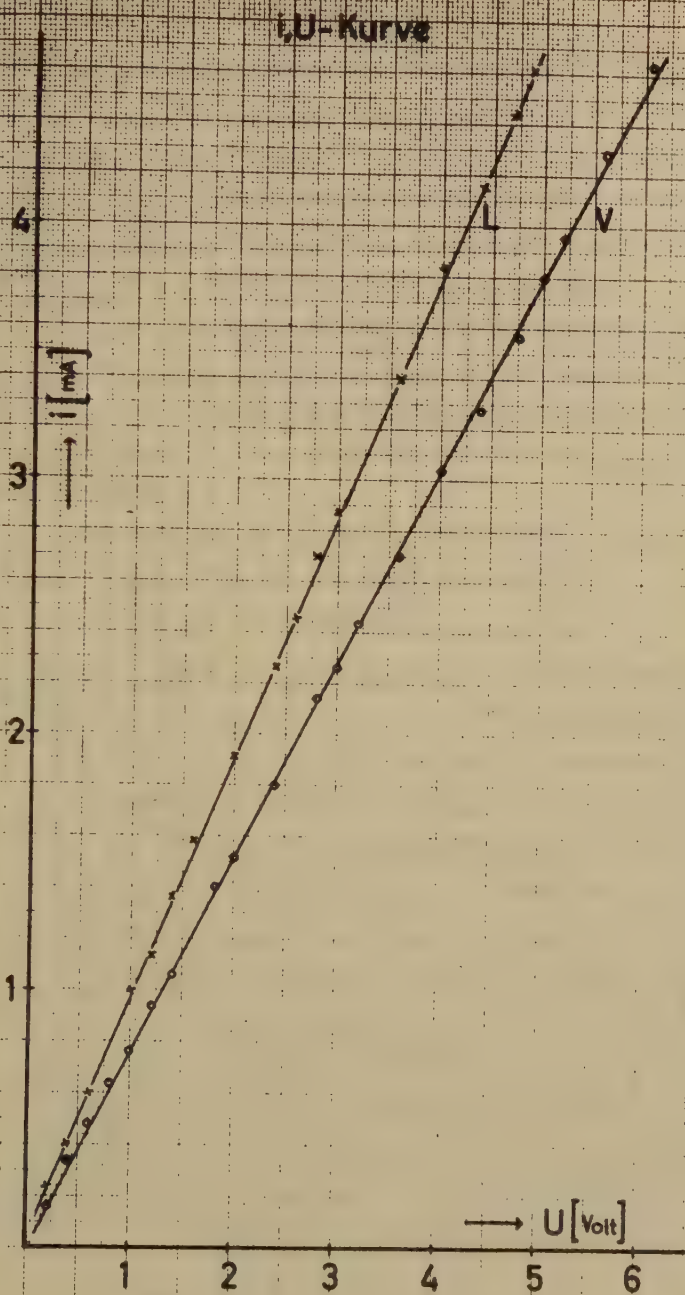


Abb.9 Katalysator V

2. Messung der Leitfähigkeit in Luft und Vakuum

Die Widerstandsmessungen in Sauerstoff (Luft) und im Vakuum sollten durchgeführt werden, um eine Entscheidung zwischen Elektronenüberschuss- oder Defektelektronenleitung bei den Spinellen zu treffen. Für Widerstände bis $5 \cdot 10^4$ ohm wurde eine Wheatstone'sche Brücke der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt/M., (Pontaviv-Wheatstone) mit eingebauter 4,5 Volt Batterie verwendet. Die Fehlergrenzen werden von den Herstellern wie folgt angegeben:

Messbereich	Fehlergrenze
0,5 - 5000 ohm	$\pm 0,5 \%$
5000 - 50000 ohm	$\pm 2 \%$

Für Widerstände > 50000 ohm wurde eine Wechselstrommessbrücke (3000 Hz) der Firma Dr. A. Kuntze, Düsseldorf, benutzt (Fehlergrenze 4 - 5 %).

Die gepressten Proben wurden zwischen Platinelektroden eingespannt, anschliessend das Messgefäss (s. Abb. 8) evakuiert und auf 800° aufgeheizt. Wenn sich der Widerstand nicht mehr änderte, konnte angenommen werden, dass der chemisorbierte Sauerstoff weitgehend entfernt war. Es zeigte sich, dass nach 10stündigem Ausheizen bei allen Proben sich ein konstanter Endwert einstellte. Dann wurde durch die Heizschaltung die Temperatur so reguliert, dass der Ofen sich langsam abkühlen und das Gleichgewicht sich einstellen konnte. Alle $10^\circ - 30^\circ\text{C}$ wurde der Widerstand abgelesen. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde

wieder langsam aufgeheizt und die Messung mit steigender Temperatur durchgeführt. Die gemessenen Widerstände waren gut reproduzierbar und unabhängig davon, ob mit fallender oder mit steigender Temperatur gemessen wurde. Die Versuche in Luft wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Am Co_3O_4 konnte festgestellt werden, dass die Messresultate nicht davon abhingen, ob sie in trockener Luft oder Sauerstoff erhalten wurden. Der Stickstoff beeinflusst also das Ergebnis nicht. Auch andere Forscher ²¹⁾ fanden, dass Stickstoff sich vollkommen indifferent bei den Messungen verhält.

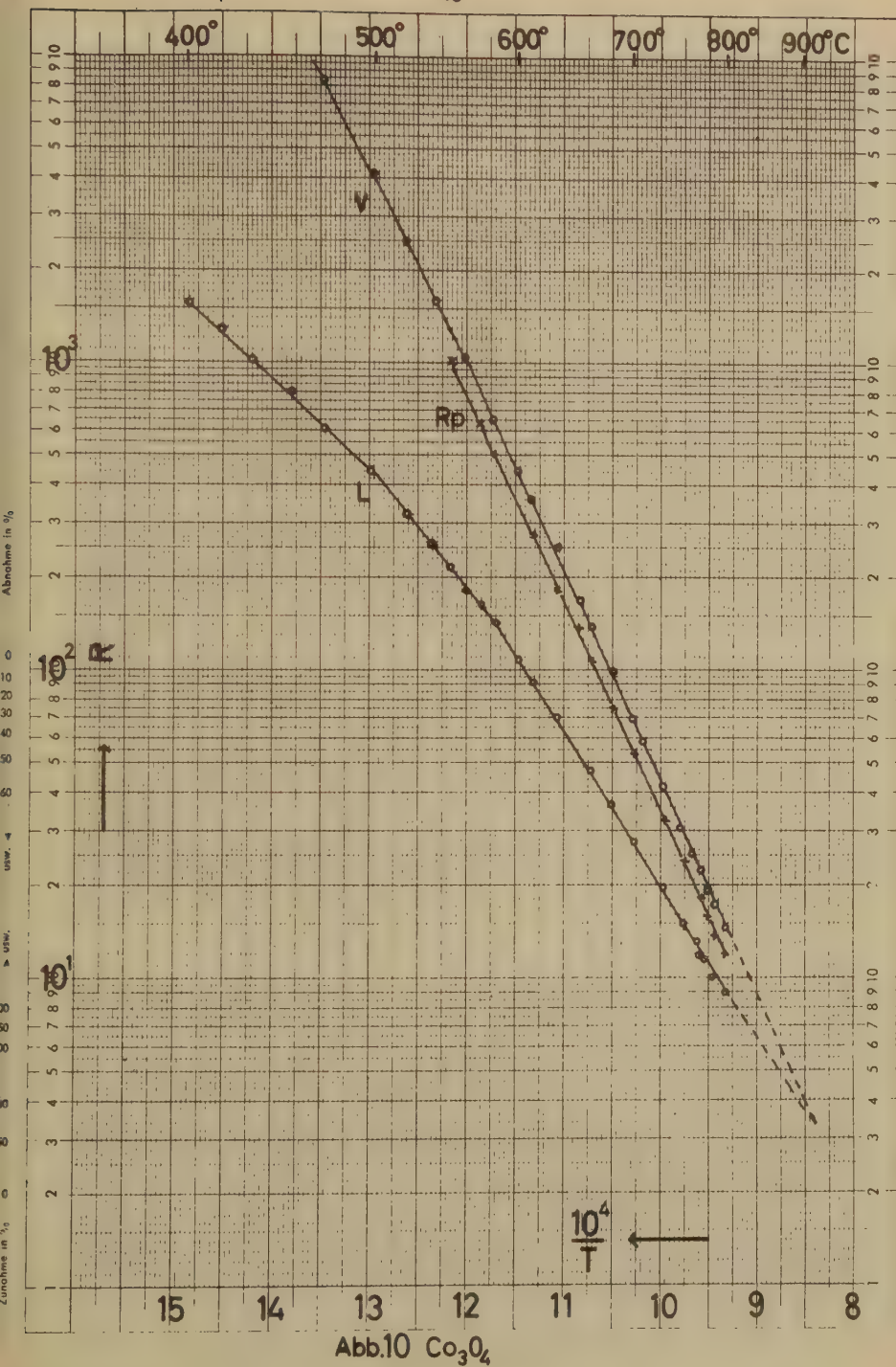
In das auf 800°C erhitzte Messgefäß wurde Luft eingelassen, die zur Entfernung von Feuchtigkeit zuvor durch Kalziumchlorid, Silikagel, konz. Schwefelsäure und durch mit fester Kohlensäure gekühlte Aktivkohle strömte. Der Widerstand änderte sich durch Einbau von Sauerstoff kontinuierlich, bis sich nach einiger Zeit ein konstanter Wert einstellte. Die Messpunkte im Vakuum und in Luft sind bis etwa 500°C gut reproduzierbar, bei tieferen Temperaturen sind sie von der Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens abhängig, weil das Fehlordnungsgleichgewicht mehr oder weniger stark eingefroren wird. Nach den Messungen in Luft wurde das Messgefäß nochmals evakuiert, dann einige Stunden bei 800°C im Vakuum ausgeheizt, und schliesslich bei fallender Temperatur die zuerst im Vakuum aufgenommene Messung reproduziert. In den Abb. 10 - 15, Seite 45 - 50, sind in halblogarithmischen Diagrammen $\log R$ gegen $1/T$ für alle Proben aufgetragen, die als Katalysatoren für den N_2O -Zerfall be-

nutzt wurden. Die Buchstaben V, L, Rp an den Geraden beziehen sich auf die Gasatmosphäre (Vakuum, Luft bzw. Reproduzierung im Vakuum), in der die Messung geschah. Alle Geraden zeigen eine bzw. zwei Knicke. Derartige Schnittpunkte wurden auch an anderen Spinellen gefunden ²¹⁾. Eine eindeutige Erklärung für die Änderung der ξ -Werte mit der Temperatur steht noch aus. Aus allen Geraden wurden mit Hilfe von Gleichung (22) die ξ -Werte berechnet. Sie sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tab. 9

	(I) Co_3O_4	(II) $\text{Co}_3\text{O}_4 + 20\%\text{CoAl}_2\text{O}_4$	(III) $\text{Co}_3\text{O}_4 + 40\%\text{CoAl}_2\text{O}_4$	(IV) $\text{Co}_3\text{O}_4 + 60\%\text{CoAl}_2\text{O}_4$	(V) $\text{Co}_3\text{O}_4 + 80\%\text{CoAl}_2\text{O}_4$	(VI) CoAl_2O_4
ξ_L	1,00	0,79	0,81	1,27	1,30	1,50
ξ_{L_1}	0,76	0,42	0,42	1,06	1,11	1,25
$K_L^\circ \text{C}$	580°	560°	540°	570°	570°	540°
ξ_V	1,41	1,19	1,31	1,28	1,31	1,57
ξ_{V_1}	1,31	0,90	1,07	1,04	1,14	1,28
$K_V^\circ \text{C}$	560°	420°	530°	560°	540°	560°
$\xi_V - \xi_L$	0,41	0,40	0,50	0,01	0,01	0,07

Die ξ -Werte in Luft sind mit den Indizes L und L_1 , die im Vakuum mit v und v_1 gekennzeichnet. Dem Temperaturbereich



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb.10 Co_3O_4

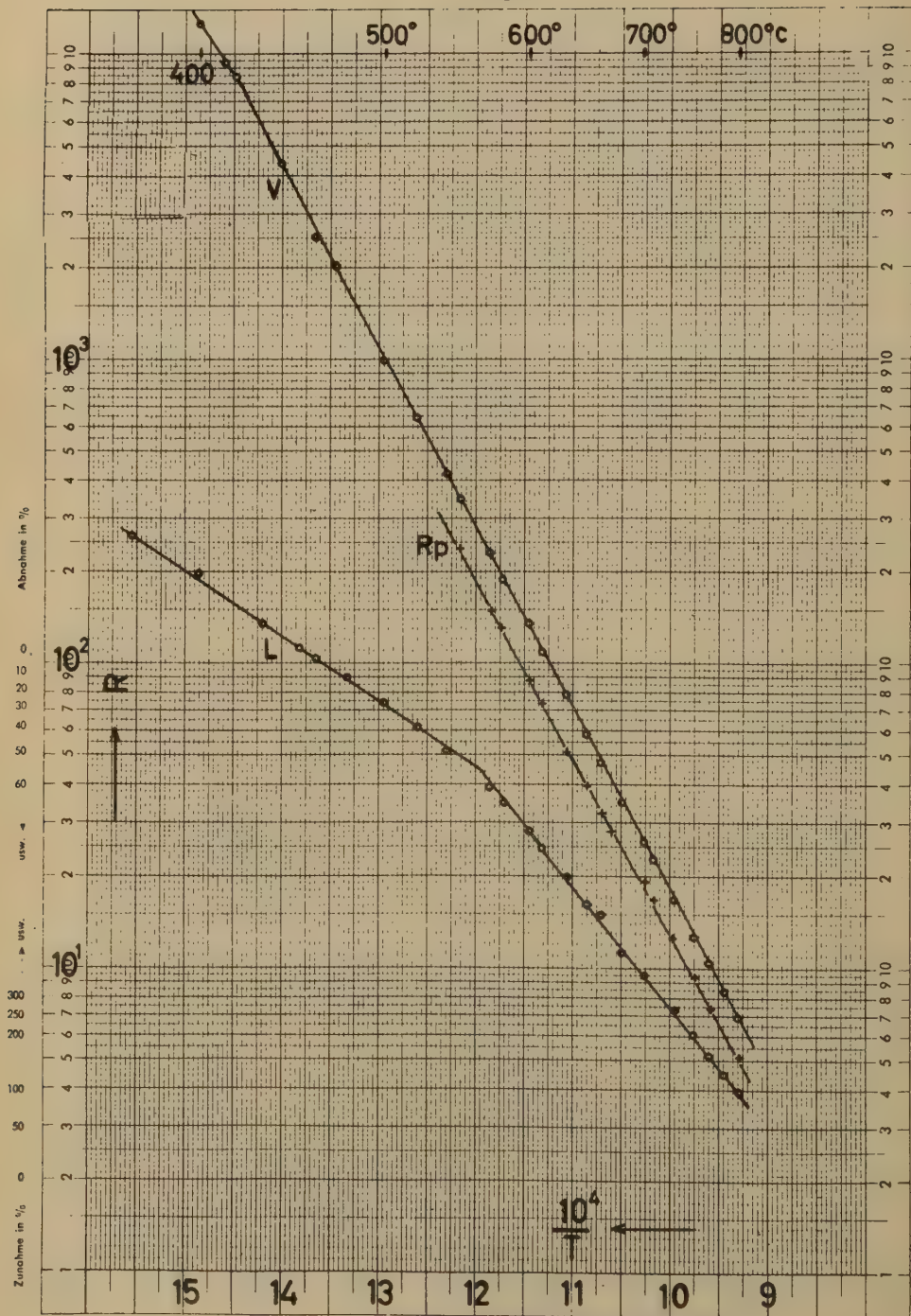
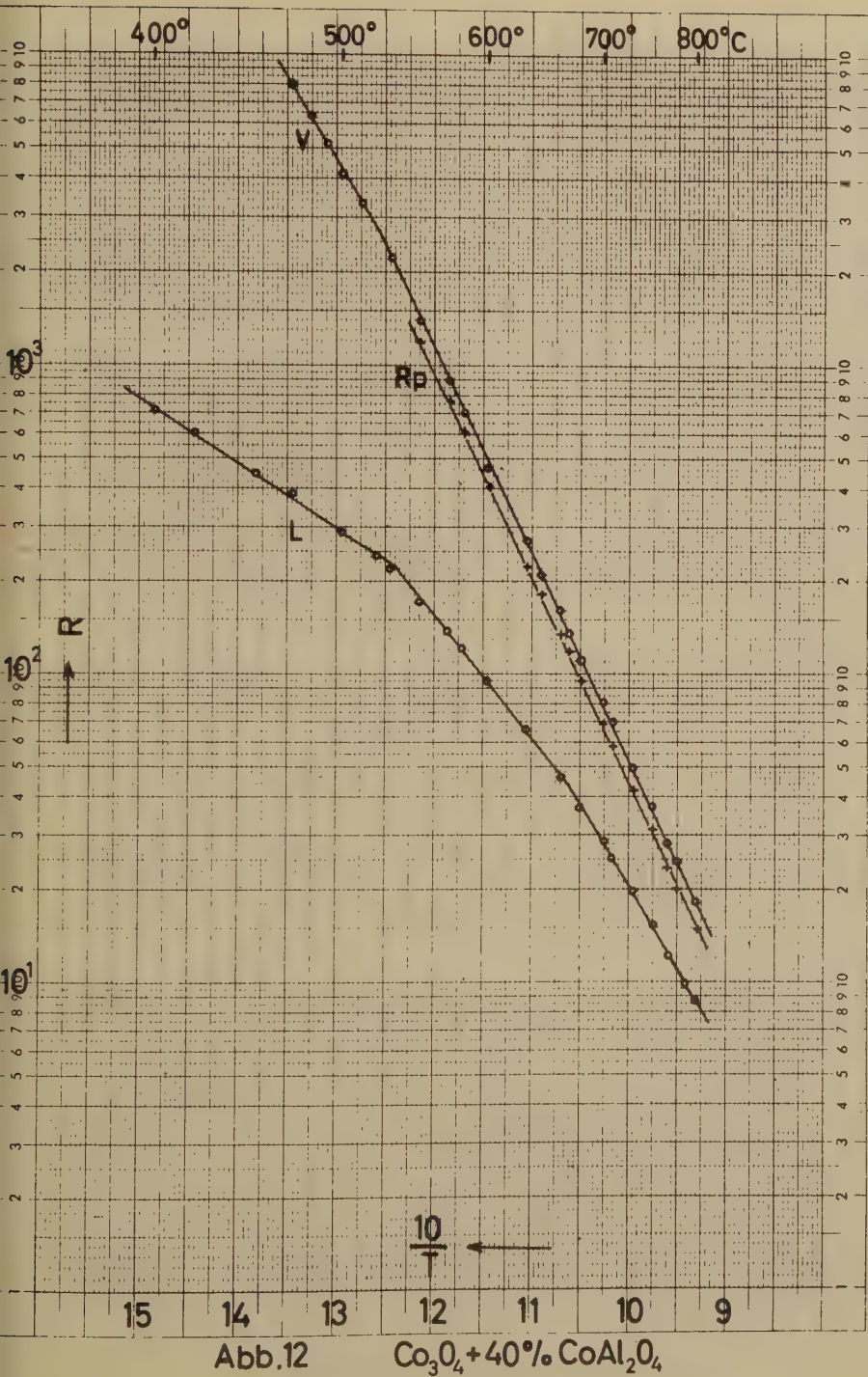
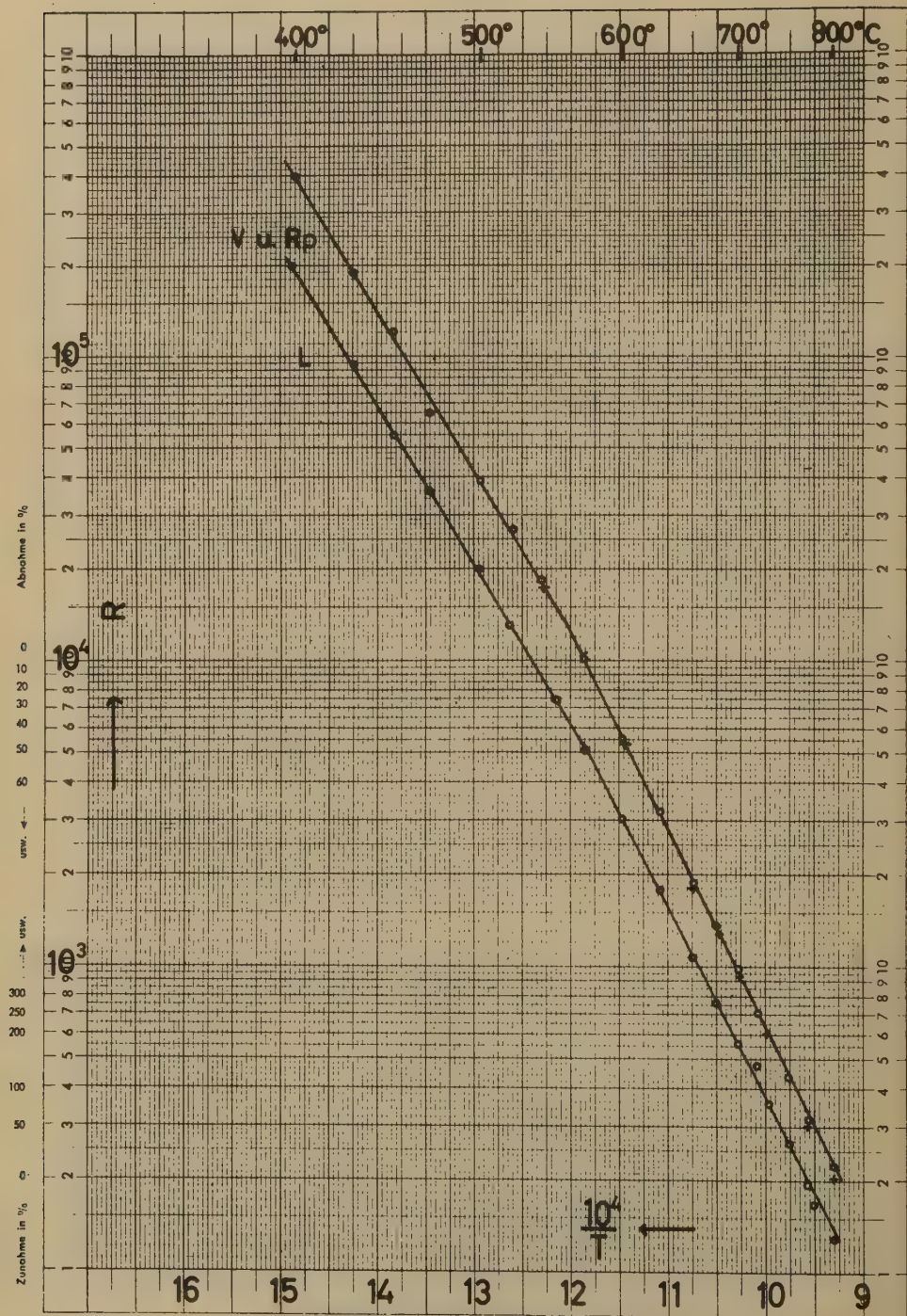
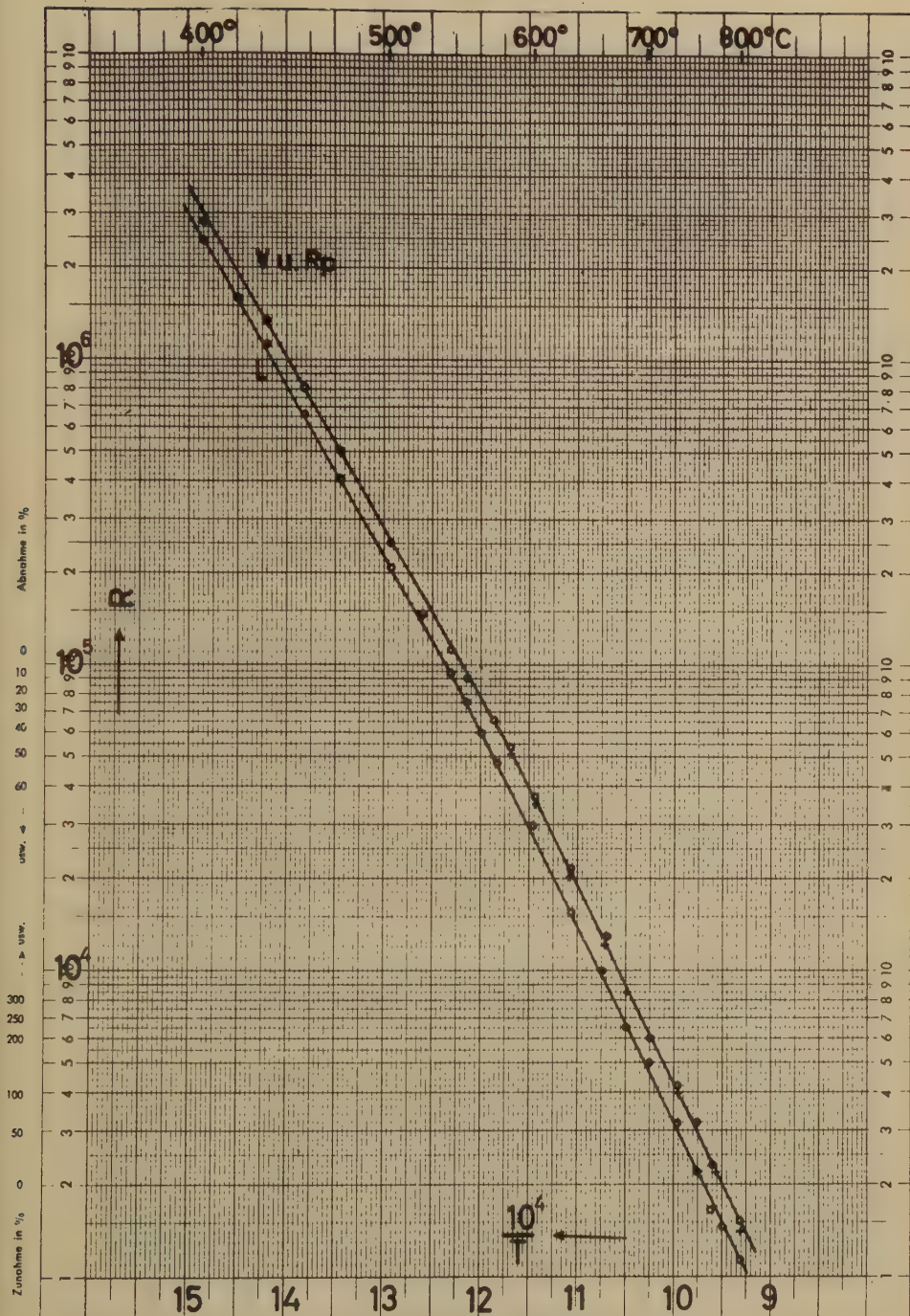


Abb.11 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 20\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$



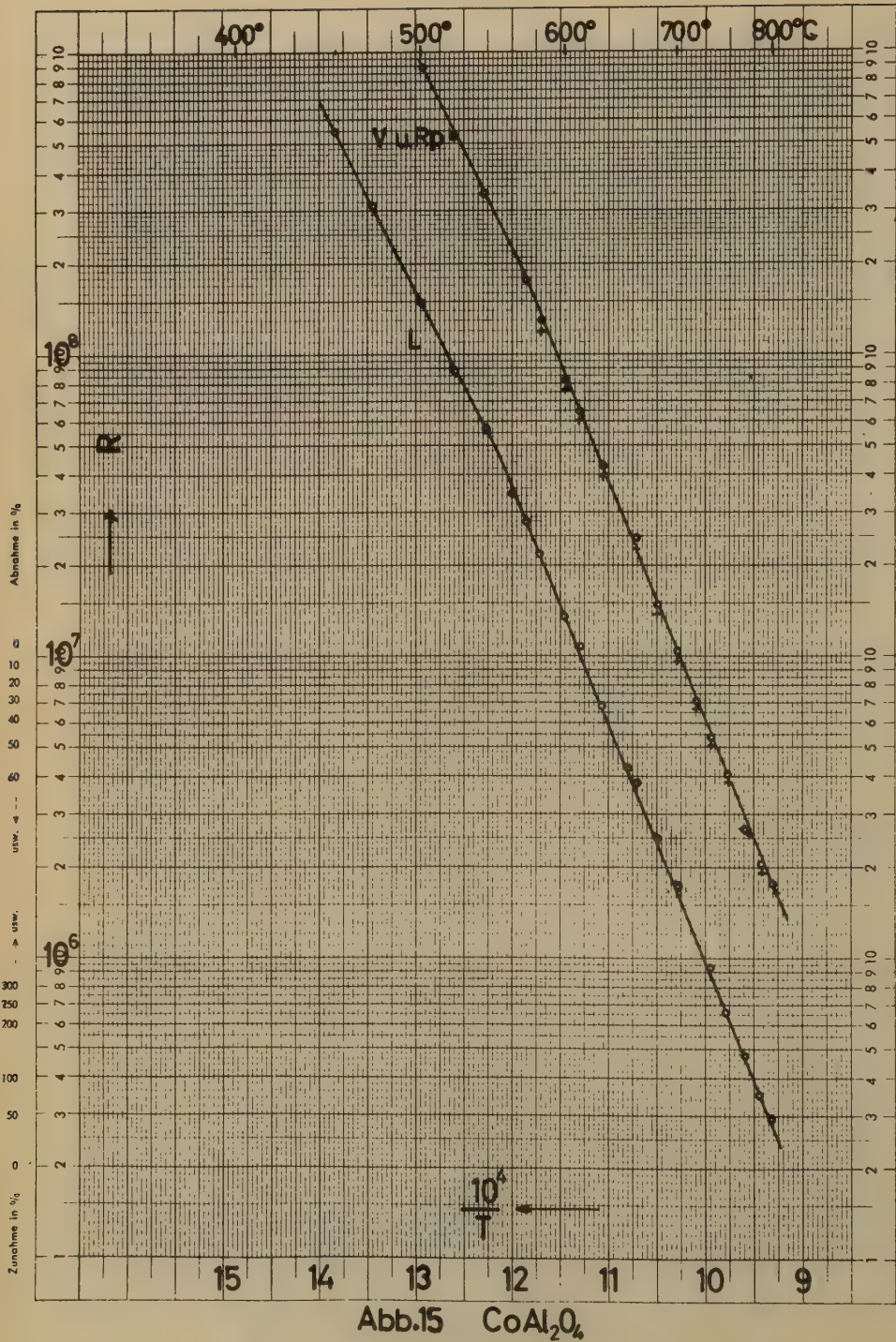
Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozenmaßstab





Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb.14 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 80\% \text{CoAl}_2\text{O}_4$



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

oberhalb des Knickes der Geraden entsprechen die Werte ξ_L , ξ_V , unterhalb davon die Werte ξ_{L_1} , ξ_{V_1} . K_L und K_V bezeichnen die Temperatur des Knickpunktes in Luft bzw. im Vakuum. Die K_V -Werte liegen beispielsweise alle unterhalb 570°C, d. h. für alle Spinelle sind die ξ_L -Werte von 570° - 800°C (näherungsweise von 540° - 800°C) gültig. Eine Ausnahme bildet die Probe III, wo ξ_L nur zwischen 540° und 660°C gilt, oberhalb 660°C beträgt

$\xi_L = 1,07$ eV. Der mittlere relative Fehler von ξ beträgt, wie auf Seite 55 ausgeführt wird, $\pm 4,6\%$, so dass alle ξ -Werte um etwa 0,04 - 0,05 eV unsicher sind.

In der Literatur wurden Leitfähigkeitsmessungen an Co_3O_4 und CoAl_2O_4 beschrieben, die den obigen entsprechen. So fanden WAGNER und KOCH ²²⁾, dass Co_3O_4 bei 900°C eine vom Sauerstoffdruck unabhängige gute Leitfähigkeit besitzt. Daraus schlossen sie, dass bei dieser Temperatur ein teilweiser inverser Spinell vorliegt. Wie Abb. 10 in Übereinstimmung damit zeigt, erhält man durch Extrapolation (gestrichelte Linien) bei etwa 900°C eine Unabhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Die genannten Autoren führten allerdings ihre Untersuchungen nur bei 900°C aus, also gerade am Schnittpunkt beider Kurven. Sie konnten daher nicht die Änderung des Widerstandes mit dem Sauerstoffdruck unterhalb 900°C finden. BRADBURN und RIGBY ²¹⁾ verfolgten den Widerstand an CoAl_2O_4 -Presslingen bei 700° - 1000°C in Luft. Sie fanden für $\xi_L = 1,55$ eV, was mit dem von uns gemessenen Wert, $\xi_L = 1,50$ eV, gut über-

einstimmt. Sie führten allerdings keine Messungen im Vakuum durch, sondern schlossen lediglich in Analogie zum näher untersuchten NiAl_2O_4 , dass CoAl_2O_4 wahrscheinlich ein p-Halbleiter sei.

Abb. 16 und 17 geben die gefundenen ϵ -Werte als Funktion der Zusammensetzung wieder. Ein Vergleich mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E des N_2O -Zerfalls zeigt, dass die ϵ_v - und ϵ_{v_1} -Werte zumindest angedeutet einen symбатen Gang haben.

3. Die Widerstandsmessung während der Katalyse

Um einen ungefähren Überblick über die Widerstandsänderung während der Reaktion des N_2O zu bekommen, wurden Messungen analog denjenigen in Luft gemacht. Das Messgefäß mit der gepressten Probe wurde 10 - 12 Stunden im Hochvakuum ($<10^{-4}$ Torr) bei 800°C so lange ausgeheizt, bis sich der Widerstand nicht mehr änderte. Nach Abkühlen auf 600°C und Zugabe von N_2O (140 Torr) wurde die Widerstandsänderung verfolgt. Der Widerstand erreichte nach 1 - 2 Minuten einen konstanten Wert, der dem in Luft gemessenem entsprach und während der ganzen Reaktionszeit innerhalb der Fehlergrenze konstant blieb.

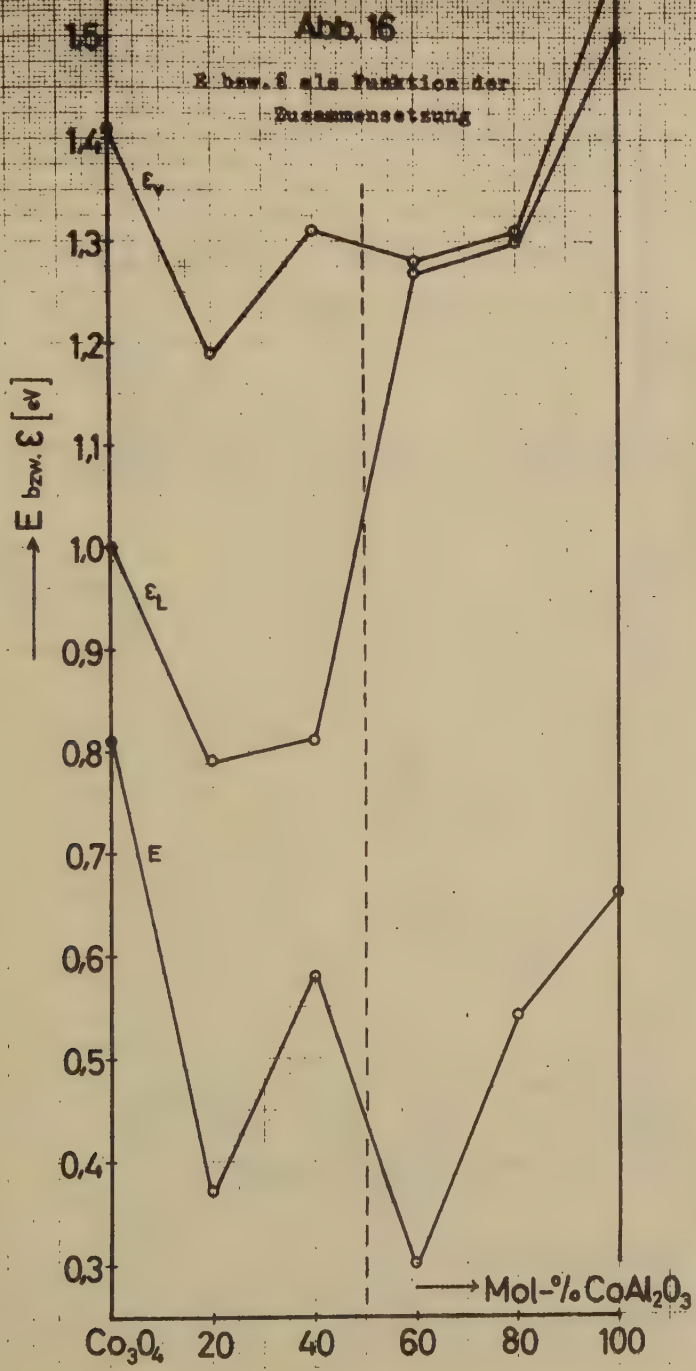
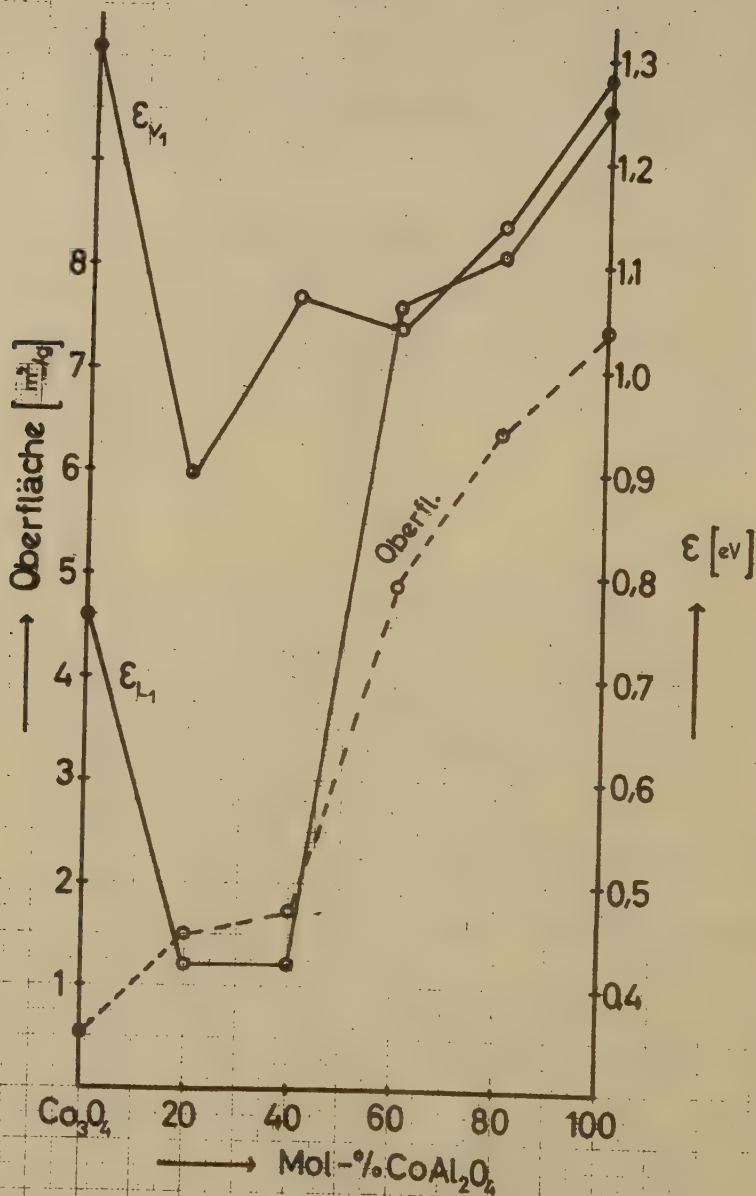


Abb.17



4. Fehlerbetrachtung zu der Elektronenaktivierungsenergie

Da die Berechnung von ξ nach einer Gleichung erfolgt, die formal mit der Arrhenius'schen Beziehung identisch ist, so gestaltet sich die Fehlerrechnung analog. Durch Anwendung einer der Formel (17) analogen Beziehung auf Gleichung (22) erhält man schliesslich für den mittleren relativen Fehler:

$$\frac{\Delta \xi}{\xi} = \pm \sqrt{\left(\frac{T_2}{T_1 - T_2}\right)^2 \left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right)^2 \left(\frac{\Delta T_2}{T_2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\ln R_2/R_1}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta R_1}{R_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_2}{R_2}\right)^2\right]} \quad (23)$$

An zwei Beispielen soll die Anwendung von Gleichung (23) demonstriert werden.

1. Es sei (vergl. Probe III, Abb. 12):

$$\begin{aligned} \Delta T &= \pm 2^\circ\text{C} = \Delta T_1 = \Delta T_2 \\ T_1 &= 873^\circ\text{K} \\ T_2 &= 933^\circ\text{K} \\ R_1 &= 1,67 \cdot 10^2 \text{ ohm} ; R_2 = 4,7 \cdot 10^2 \text{ ohm} \\ \Delta R &= \pm 0,5 \% \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in (23) ein, so erhält man für den mittleren relativen Fehler:

$$\frac{\Delta \xi}{\xi} = \pm 0,046 = \pm 4,6 \%$$

2. Es sei (vergl. Probe V, Abb. 14):

$$\Delta T = \pm 2^{\circ}\text{C}$$

$$T_1 = 873^{\circ}\text{K}$$

$$T_2 = 933^{\circ}\text{K}$$

$$R_1 = 1,21 \cdot 10^4 \text{ ohm} ; R_2 = 3,40 \cdot 10^4 \text{ ohm}$$

$$\Delta R = \pm 2 \%$$

Durch Einsetzen ergibt sich für den mittleren relativen Fehler:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \pm 0,045 = \pm 4,5 \%$$

Da bei allen Proben das Verhältnis R_2/R_1 von der gleichen Grössenordnung ist, erhält man bei allen Messungen einen etwa gleich grossen mittleren relativen Fehler wie in obigen Beispielen. Eine gewisse Ungenauigkeit haftet den Messergebnissen insofern an, als die Presslinge nicht ideal dicht zusammengepresst sind. Für unsere vergleichenden Betrachtungen ist es nur wichtig, dass die Pressbedingungen für alle Proben einheitlich sind.

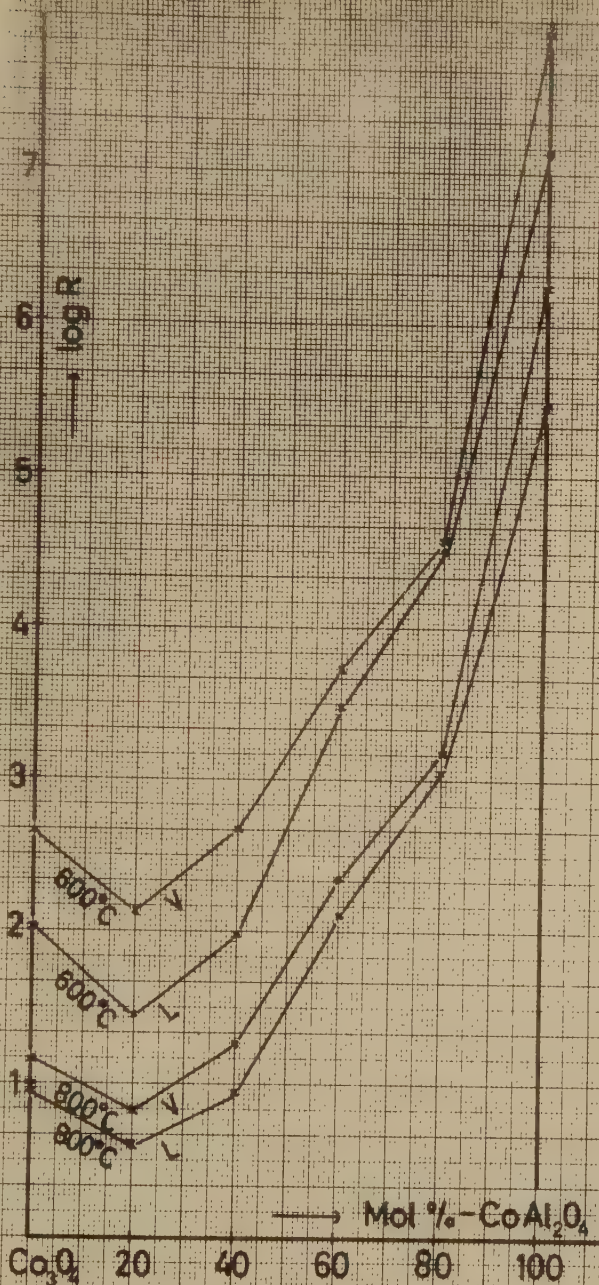


Abb.18

Widerstände der Katalysatoren in Luft und im Vakuum

VI. Diskussion der Ergebnisse

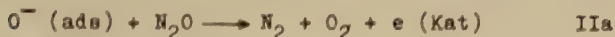
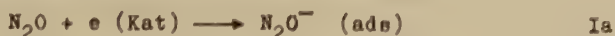
Aus den Leitfähigkeitsmessungen in Luft und im Vakuum geht hervor, dass der Widerstand aller untersuchten Katalysatoren durch Chemisorption von Sauerstoff erniedrigt wird, wobei allerdings dieser Effekt bei den Kontakten IV, V und VI um eine Grössenordnung geringer, aber mit Sicherheit noch ausserhalb der Messfehler ist. Sie gehören demnach, wenn man die auf Seite 10 zitierten Angaben von WAGNER hinzunimmt, alle dem Typ der p-Leiter an. Wie aus einem Vergleich der Abb. 16, S. 53 und Abb. 18, S. 57 zu ersehen ist, besteht zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der (scheinbaren) Aktivierungsenergie des N_2O -Zerfalls nur ein loser Zusammenhang in Form der relativen Maxima für reines Co_3O_4 und $CoAl_2O_4$ und des Minimums bei 20 % $CoAl_2O_4$. Das ausgeprägteste Minimum der Aktivierungsenergie bei 60 % $CoAl_2O_4$ tritt bei den Widerstandswerten jedoch überhaupt nicht in Erscheinung.

Vergleicht man dagegen auf der Abb. 16 die Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit im Vakuum ϵ_v ⁺⁾ mit denjenigen des N_2O -Zerfalls ϵ , so ist hier die Ähnlichkeit der Lage der E- und ϵ_v -Punkte ziemlich ausgeprägt. Vor allem erscheint bei den ϵ_v -Werten neben dem Minimum für 20 %

⁺⁾ ϵ_v und nicht ϵ_l wird zum Vergleich mit ϵ deshalb herangezogen, weil diese Grösse den Katalysator vor der Chemisorption bzw. nach der Desorption beschreibt.

CoAl_2O_4 auch das Minimum bei 60 % CoAl_2O_4 . Trotz der nur qualitativen Übereinstimmung gewinnt man den Eindruck, dass die ϵ_v -Werte ein besseres Mass für die katalytische Aktivität darstellen als die Leitfähigkeiten.

In der Literatur (vgl. Einleitung) wird der N_2O -Zerfall entsprechend dem folgenden Schema diskutiert:



bzw.



Im Bändermodell müssten die die Elektronen bei diesem Vorgang liefernden Katalysatoren wie folgt beschrieben werden: oberhalb des Valenzbandes befinden sich im Abstand ϵ_v Akzeptortermine A_z , (s. Abb. 19 S. 60) deren Besetzungsdichte mit Elektronen aus dem Valenzband von ϵ_v und von der Temperatur abhängt. Nimmt man zu diesem Bild noch die Elektronenaktivierungsenergie in Luft bzw. Sauerstoff bzw. N_2O (ϵ_L) hinzu, so zerfallen die Katalysatoren in zwei Gruppen. Auch der Kompensationseffekt teilt, wie auf Seite 30 bereits erwähnt, die Katalysatoren in diese beiden Gruppen. Die Katalysatoren I, II, III zeigten nach der Adsorption eine stark erniedrigte Aktivierungsenergie für die p-Leitung, d. h. es werden durch Adsorption neue Akzeptortermine A_z geschaffen bzw. die ursprüngliche Terme A_z stark herabgesetzt (s. Abb. 19), so dass infolge der kleineren Aktivierungsenergie ϵ_L zusätzlich Elektronen aus dem Valenzband herausgehoben

werden können. Bei den Katalysatoren IV, V, VI dagegen stimmen die Aktivierungsenergien für die Stromleitung nach der Sauerstoffadsorption praktisch innerhalb der Fehlergrenze mit den im Vakuum bestimmten Werten überein. (Die zugrunde liegenden Leitfähigkeiten liegen eindeutig ausserhalb der Fehlergrenze). Im Bändermodell ergibt sich für diese Katalysatoren das Schema der Abb. 20. Die gesenkten Akzeptortermine Az_1 liegen energetisch in der Nähe der ursprünglichen Akzeptortermine und haben bei einer bestimmten Temperatur auch etwa die gleiche Besetzungsdichte.

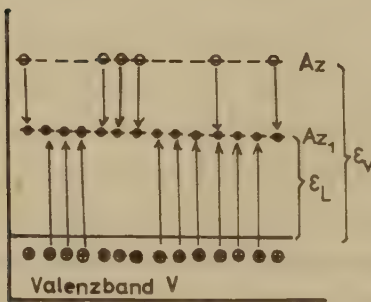


Abb.19

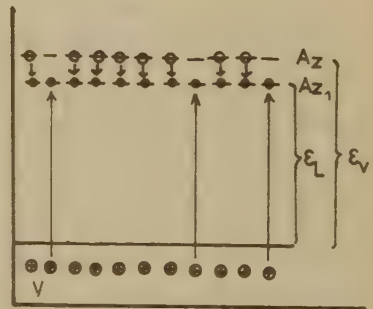


Abb.20

An dieser Stelle muss jetzt auf die Rp-Kurven verwiesen werden (s. Abb. 10 - 15). Bei den dort dargestellten Messergebnissen wurde gefunden, dass sich bei den Katalysatoren I, II, III im Gegensatz zu den Proben IV, V, VI der chemisorbierte Sauerstoff auch nach längerem Ausheizen im Vakuum

nicht restlos desorbieren lässt. ⁺⁾ Während sich die Leitfähigkeiten der Proben IV, V, VI reproduzieren lassen, findet man bei den Proben I, II, III (s. Abb. 10 - 15) zwar die ursprüngliche Aktivierungsenergie ϵ_v , aber bessere Leitfähigkeitswerte, d. h. die Zahl der Defektelektronen im Valenzband ist hier grösser als der ursprünglichen Aktivierungsenergie entspricht, weil ein Teil der neu geschaffenen Akzeptorniveaus A_z , wegen der unvollständigen Desorption noch mit Elektronen besetzt ist.

Für den Elektronenübergang aus dem Valenzband zum Akzeptorterm:



kann das Massenwirkungsgesetz ²³⁾ folgendermassen geschrieben werden:

$$n_{A^-} \cdot p = K_A \cdot n_{A^*} .$$

Dabei bedeuten:

n_{A^-}	=	Konzentration der besetzten Akzeptoren
p	=	" " Defektelektronen
n_{A^*}	=	" " besetzbaren Akzeptortermine
K_A	=	proportional $\exp(-\epsilon_v/k.T)$

⁺⁾ Wahrscheinlich ist wegen der unterschiedlichen k-Zahlen die Rekombination des Elektrons mit einem Defektelektron des Valenzbandes nicht ohne weiteres möglich.

Wendet man dieses Massenwirkungsgesetz auf unsere Katalysatoren an, so zeigt sich, dass bei den Proben IV, V, VI die Zahl der besetzten Akzeptortermine abgesehen von der Temperatur nur von ϵ_v abhängt, d. h. $n_A = p = \sqrt{K_A \cdot n_A^*}$. Bei den Katalysatoren I, II, III dagegen ist wegen der unvollständigen Desorption die Defektelektronenkonzentration grösser (s. die Rp-Kurven), damit aber die Konzentration der besetzten ursprünglichen Akzeptoren kleiner als dem ϵ_v -Wert entspricht, d. h. $n_A < p$ und $n_A < \sqrt{K_A \cdot n_A^*}$. Diese kleinere (als dem ϵ_v -Wert entsprechende) Besetzungsdichte der Akzeptortermine bei den Katalysatoren I, II, III macht es verständlich, dass bei diesen Proben die Aktivierungsenergien E für den N_2O -Zerfall durch Hemmung des Schrittes Ia der Reaktion (s. S. 59) grösser sind als es den ϵ_v -Werten entspricht. Würden die ϵ_v -Werte ein exaktes Mass für die katalytische Aktivität sein, so müsste beispielsweise die Probe II mit dem niedrigsten ϵ_v -Wert der beste Katalysator sein und auch die Probe I müsste bessere katalytische Eigenschaften haben als VI.

Eine vollständige Parallelität der ϵ_v - und E-Kurven wäre nur dann zu erwarten, wenn die Besetzungsdichte der Akzeptortermine nur von ϵ_v abhängig wären.

Im Anschluss an Überlegungen wie sie SCHWAB und Mitarbeiter bei der CO-Verbrennung und der H_2O_2 -Zersetzung an Spinellen (Zn- und Mg-Ferriten) anstellten, kann man auch bei unseren Spinellen versuchen, die katalytische Aktivität aus der Verteilung der Kationen- und Kationenleerstellen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen zu deuten. Allerdings ist hierbei zu bedenken, dass genaue Angaben über die Kationen- und Kationen-

leerstellenverteilung im Spinellgitter bei der Katalysatortemperatur in der Literatur bis jetzt fehlen 16), 24). Angesichts der Unkenntnis dieser Verteilung wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, den möglicherweise hier bestehenden Zusammenhängen nachzugehen.

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit wurde eine Veröffentlichung von ROGINSKI ²⁵⁾ bekannt, in der u. a. auch die Aktivierungsenergie der CO-Oxydation mit der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der verwendeten Katalysatoren (NiO, ZnO) verglichen wurde.

Der Vergleich dieser Werte erscheint unbefriedigend. Allerdings ist aus der Arbeit nicht zu ersehen, ob die Leitfähigkeiten im Vakuum oder in Luft gemessen wurden und ob beide Werte zur vergleichenden Auswertung herangezogen wurden.

Es dürfte sich in jedem Fall empfehlen, die Untersuchungen an Systemen fortzusetzen, bei denen der Vergleich von elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Aktivität unbefriedigend war.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass der katalytische N_2O -Zerfall an Kobalt- und Kobalt-Aluminiumspinnellen sich mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben lässt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante werden die scheinbare Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor ermittelt.

Anschliessend wird bei allen Katalysatoren die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur und der Gasatmosphäre (Vakuum, Sauerstoff bzw. Luft bzw. N_2O) untersucht.

Bei allen Proben nimmt die Leitfähigkeit bei Gegenwart von Sauerstoff im Vergleich zum Vakuum zu, d. h. die Katalysatoren verhalten sich wie oxydische p-Halbleiter. Ihre Elektronenaktivierungsenergien im Vakuum ϵ_v und die Aktivierungsenergien E des N_2O -Zerfalls zeigen qualitativ ähnlichen Verlauf. Die Elektronenaktivierungsenergien in Sauerstoff bzw. in Luft ϵ_L unterscheiden sich bei den Proben I (Co_3O_4), II (20 % $CoAl_2O_4$), III (40 % $CoAl_2O_4$) merklich von denen im Vakuum, während die Differenzen $\epsilon_v - \epsilon_L$ bei IV (60 % $CoAl_2O_4$), V (80 % $CoAl_2O_4$), VI ($CoAl_2O_4$) innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Der Kompensationseffekt und das elektrische Verhalten ($\epsilon_v - \epsilon_L$) teilen die Katalysatoren somit in zwei Gruppen. Die Ergebnisse werden anhand des Bändermodells dargestellt.

Literatur-Verzeichnis

- 1) N.B. SLATER, "Theory of unimolekular Reactions", London, Methnen & Co., Ltd. 1960
- 2) WGARNER, "The Chemistry of the Solid State", 1955
- 3) G.M. SCHWAB und Mitarbeiter, Angew. Chem. 73, 399 (1961); Z. phys. Chem. B 25, 411-439 (1934)
- 4) GHÜTTIG und Mitarbeiter, "Handbuch der Katalyse", Bd. 6 (1943), S. 447
- 5) G. RIENÄCKER, Chem. Technik 5, 246 (1959)
- 6) K. LAIDLER, "Catalysis I"; G.M. SCHWAB, "Handbuch der Katalyse", Bd. 5 , (1957)
- 7) H. CASSEL und E. GLÜCKAUF, Z. phys. Chem. B 9, 427 (1930); S. MIYAZAKI, J. Chem. Soc. (Japan), 72, 723 (1951)
- 8) C. WAGNER und K. HAUFFE, Zeitschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 44, 172 (1938)
- 9) C. WAGNER und H.H. von BAUMBACH, Z. phys. Chem. B, 24, 59 (1934);
K. HAUFFE, "Reaktionen in und an festen Stoffen", 1955
- 10) C. WAGNER, J. Chem. phys. 18, 69 (1950)
- 11) G.M. SCHWAB und Mitarbeiter, Z. phys. Chem. B 21, 65 (1933); ebenda B 25, 411 (1934)
- 12) G.M. SCHWAB und J. BLOCK, Z. phys. Chem. 1, 54 (1954)
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 758 (1954)
- 13) M. BOUDART, J. Chem. phys. 18, 572 (1950)
E. CREMER und E. MARSCHALL, Mh. Chem. 82, 840 (1951)
K. HAUFFE, R. GLANG und H.J. ENGEL, Z. phys. Chem. 201, 224 (1952)
- 13a) K. HAUFFE und E.G. SCHLOSSER, Z. Elektr. chem. 61, 506 (1957)
- 14) G.M. SCHWAB, C. NISSEL-FLECHTNER und H. KNÖZINGER, Chem. Ber. 93, 2755 (1960)

- 15) G.M. SCHWAB und Mitarbeiter, "Structure and Properties of Solid Surfaces", The University of Chicago Press S. 464 (1952); Z.f.anorg. u. allg. Chem. 295, 37 (1958)
- 16) E.J. VERWEY und J.H. de BOER, Rec. trav. chim. 55, 536 (1936);
P.C. ROMEIJN, Philips Res. Repts. 8, 321 (1953);
J.T. RICHARDSON und L.W. VERNON, J. phys. chem. 62, 1153 (1958)
- 17) H. DOHSE und H. KÄLBERER, Z. phys. Chem. B 5, 132 (1929)
- 17a) E. CREMER, Advances Catalysis 7, 75 (1955)
- 18) C. N. HINSHELWOOD und BURK, Pr. Roy. Soc. (A) 106, 284
- 19) W.H. WESTPHAL, "Physikalisches Praktikum" 5. Aufl. S. 5-18 (1947)
- 20) S.W. BENSON, "The Foundation of Chemical Kinetics", McGraw Hill Book Company, Inc., S. 86-94 (1960)
- 21) H.H. von BAUMBACH und C. WAGNER, Z. phys. Chem. B 22, 202 (1933)
T.E. BRADBURN und G.R. RIGBY, Trans. Brit. ceram. Soc. 52, S. 417 (1953)
D.J.M. BEVAN, J.P. SHELTON und J.S. ANDERSON, J. Chem. Soc. 1734 (1948)
- 22) C. WAGNER und E. KOCH, Z. phys. Chem. B 34, 439 (1936)
- 23) E. SPENKE, "Elektronische Halbleiter", S. 304 Springer-Verlag (1955)
- 24) H. SCHMALZRIED, Z. phys. Chem. N.F. 28, 203 (1961)
P. COSSEE, Rec. trav. chim. 75, 1089 (1956)
- 25) S.S. ROGINSKI, Z. f. Chemie 1, 2 (1960)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. Royen, möchte ich danken für die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit, die verständnisvolle Förderung und die mir freundlich gewährte Unterstützung.

Ausserdem erfuhr die Arbeit wesentliche Förderung durch anregende und kritische Diskussion mit Herrn Dr. A. Doiwa, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Weiter danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 26. März 1929 wurde ich als Sohn des Metzgermeisters i.R. Heinrich Sauerwein und seiner Ehefrau Selma, geb. Moritz, in Hanau am Main geboren. Von Ostern 1936 bis Herbst 1941 besuchte ich die Volksschule in Langenselbold, anschliessend die Mittelschule in Hanau am Main. Nach Wiedergang des Schulunterrichts trat ich 1946 in das Realgymnasium in Hanau am Main ein und bestand dort im Herbst 1949 das Abitur. Anschliessend war ich in der Metzgerei meines Vaters tätig. 1950 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main. Im Sommersemester 1953 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und im Juli 1957 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

In den Semesterferien habe ich oft im Geschäft meines Vaters und in der chemischen Industrie gearbeitet.

Meine Diplomarbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Royen an. Im Herbst 1959 begann ich die vorliegende Dissertation im gleichen Institut.

